Zeitschrift
für den
Physikalischen und Chemischen Unterricht.
XLVII. Jahrgang. 1934. Erstes Heft.

Versuche mit einem kleinen Röhrengenerator, der die Frequenz etwa $3 \cdot 10^7$ Hertz (ungefähr 10 m Wellenlänge) erzeugt.

Von Dr. **Friedrich Moeller** in Berlin-Tempelhof.

(Mitteilung aus der Staatlichen Hauptstelle für den naturwissenschaftlichen Unterricht in Berlin.)

A. Aufbau des Generators.

Verfasser veröffentlichte in dieser Zeitschrift (45, 247; 1932) eine Reihe Versuche mit einem kleinen Röhrengenerator, der Frequenzen der Größenordnung $1 \cdot 10^7$ Hertz bis $2 \cdot 10^7$ Hertz (10000 bis 20000 Kilohertz) erzeugte. Die Versuche sind inzwischen noch ergänzt und die Frequenz des Generators ist weiter heraufgesetzt worden, so daß die Herstellung einer Frequenz bis herauf zu 37500 Kilohertz (8 m Wellenlänge) bei hinreichender Leistungslieferung des Generators (4 Watt) keine Schwierigkeiten mehr macht; die Röhren arbeiten dann noch mit so genügendem Wirkungsgrad, daß eine Gefahr ihrer Zerstörung durch Überlastung nicht besteht, sobald der Anodenstrom hinreichend klein gehalten wird (siehe weiter unten). Der Aufbau des Generators ist in der erwähnten Arbeit ausführlich beschrieben worden; er hat seitdem einige nur geringe Änderungen erfahren, die nachstehend mitgeteilt seien. Die in den Fig. 2 und 3 des erwähnten Aufsatzes mit *Dr.* bezeichneten Drosselspulen sind als unnötig weggelassen worden, so daß die Entfernung der Spulenhaltesäulen S_L sowohl wie infolgedessen das Standbrett des Generators erheblich verkleinert werden konnte, was für die neuen Versuche angenehm ist. Die aus dünnem Draht gewickelten Ableitungswiderstände R_g werden zweckmäßig mit etwa 7000 Ohm etwas größer gehalten als früher, um den Gitterstrom der Röhren herabzudrücken und ihre negative (automatisch sich einstellende) Vorspannung etwas zu erhöhen. Die Industrie hat die Ausführung dieser Widerstände, die unter dem Namen „Pantohm“ in vielen Mustern im Handel zu haben sind, dadurch erheblich verbessert, daß ihre Wicklung jetzt geschützt ist: ihre Zerstörung durch manuelle Ungeschicklichkeit ist daher nicht mehr möglich, während dies früher leicht geschehen konnte. Man nimmt zweckmäßig Muster, die eine Belastung von 6 Watt aushalten können. Als Betriebskapazität des Generators dienten früher Zinkplatten der Größe 60×60 cm, die auf einen Holzrahmen geschlagen waren. Zur Heraufsetzung der Frequenz muß die Fläche der Platten erheblich verkleinert werden, sie beträgt jetzt nur 15×15 cm je Platte; sie noch kleiner zu nehmen, ist natürlich möglich, aber kaum zweckmäßig, weil eine Reihe von Versuchen eine kontinuierliche Veränderbarkeit der Frequenz in ausreichendem Maße erforderlich macht, was mit den 15 cm-Platten gut gelingt. Ein Holzrahmen als Plattenhalter ist bei so geringen Abmessungen nicht mehr notwendig; die Platten werden, nachdem sie sorgfältig plan gerichtet sind, auf je zwei Isolatorfüße der früher beschriebenen Art (S. 252 des erwähnten Aufsatzes) gesetzt; dabei ist zu beachten, daß zur möglichst weiten Veränderbarkeit der Betriebskapazität, wie gefordert wurde, gegebenenfalls eine Annäherung der Platten fast bis zu ihrer Berührung mit der ganzen Fläche ermöglicht werden muß, was eine zweckmäßige Anbringung der Plattenfüße notwendig macht, damit sie nicht gegenseitig eine Plattenannäherung verhindern. Die Verbindung der Platten mit dem Generator geschieht wie früher am besten durch möglichst dünne und deshalb flexible, mit Steckern versehene Litzen, wozu auf der Rückseite der Platten Kabel-

schuhe in solcher Höhe aufgelötet sind, daß Generator und Platten ohne Unterlage auf dem Tisch stehen können. Die Windungszahl der Generatorspule, deren Durchmesser wie früher 8 cm beträgt, muß ebenfalls kleiner gehalten werden als früher; sie beträgt je nach Art der Versuche 2, 3 oder 4. Bei Verwendung der Spule mit 2 Windungen ist dann die Wellenlänge des Generators in den Grenzen 8 bis 12 m je nach dem Abstand der Platten veränderbar, die betreffenden Grenzen für die 3 und 4 Windungen-Spule betragen 10 bis 16 bzw. 15 bis 24 m. Die Angaben können nur Größenwerte bezeichnen; die erzeugte Frequenz ist von den Abmessungen der Röhren abhängig, die auch bei gleicher Type nicht genau gleich bleiben. Der Anodenstrom beider Röhren zusammen soll 150 Milliampere für Dauerbetrieb, 200 Milliampere bei kurzzeitiger Benutzung des Generators nicht übersteigen, wenn die Röhrentype RE 604 benutzt wird, wie hier vorausgesetzt ist. Die Regelung geschieht durch richtige Ankoppelung der Anoden an die Spule, wie früher ausführlich erläutert worden ist. Die vom Generator abgegebene Wechselstromleistung ist so groß, daß bei Benutzung von Netzwechselspannung 220 Volt und Einstellung von 10 m Wellenlänge noch eine 4 Watt-Lampe hell brennt, wenn sie in gewohnter Weise in einer Spulensonde erregt wird; unter 10 m wird die abgegebene Leistung des Generators kleiner, doch genügt sie stets mehr als ausreichend. Bei Benutzung von Netzwechselspannung ist es zur weiteren Erhöhung der Leistung nicht von Schaden für die Röhren, die Betriebsspannung auf etwa 260 bis 280 Volt mittels eines Transformators heraufzusetzen[1]; bei Gleichspannung darf der Generator mit nicht mehr als 220 Volt betrieben werden. Endlich sei noch bemerkt, daß die Röhren auch mit Wechselstrom (4 Volt Spannung) geheizt werden können, was sogar zweckmäßiger ist, weil dann eine gleichmäßigere Belastung des Fadens erfolgt als bei Gleichstromheizung[2]. Abgesehen von den erläuterten Änderungen ist der Aufbau des Generators der gleiche wie früher geblieben; in Fig. 1 ist seine Schaltung mit den Änderungen nochmals angegeben, damit ein Nachschlagen sich in dieser Beziehung erübrigt.

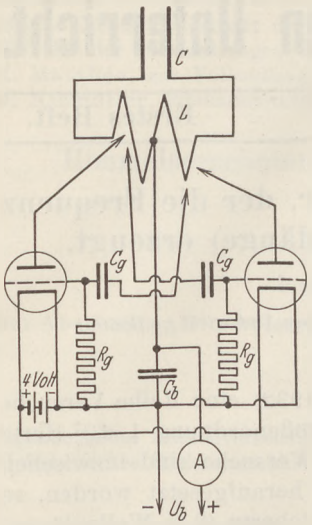


Fig. 1. Prinzipielles Schaltbild des Röhrengenerators.

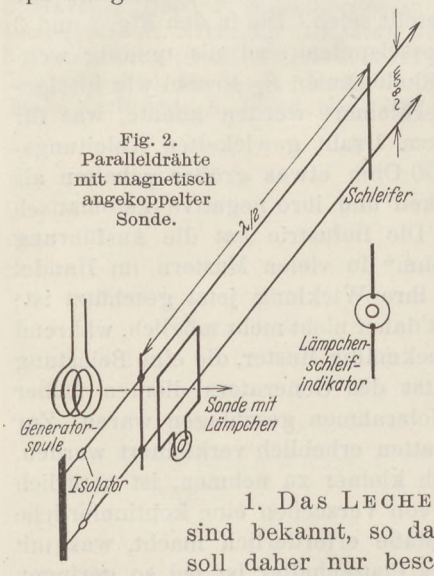


Fig. 2. Paralleldrähte mit magnetisch angekoppelter Sonde.

B. Die Versuche.

1. Das Lecher-System. Die normalen Versuche nach Lecher sind bekannt, so daß ihre prinzipielle Erläuterung überflüssig ist. Es soll daher nur beschrieben werden, wie sie am bequemsten mit der Apparatur anzustellen sind. Man koppelt den Generator mit den Paralleldrähten magnetisch, benutzt also das Feld der Generatorspule zur Erregung des Systems. Zu diesem Zweck werden am einfachsten die beiden isoliert aufgehängten Drähte (am besten wird dünne Antennenlitze genommen), deren Abstand etwa 8 cm ist und die

[1] Nötig ist es nicht, da die Leistung völlig ausreicht. Kleinere Spannungen sind angenehmer, weil das Experimentieren weniger Vorsicht erfordert.

[2] Infolge des Einflusses des Anodenstromes ist die Stromstärke auf dem Faden am größten stets an dem Heizfadenende, das dem —-Pol der Heizbatterie zugewandt ist, da hier Heizstrom und Anodenstrom sich addieren. Bei Wechselstromheizung ist daher die Stromverteilung gleichmäßiger als bei Batterieheizung.

übereinander hängen, an einem Ende kurzgeschlossen, was am schnellsten geschieht, indem ein kurzes Stück Draht mit Krokodilklemmen an die Litzen geklemmt wird; es entsteht so eine Art Halbschleife, die mit der 2 Windungen-Generatorspule gekoppelt wird (vgl. Fig. 2). Der Abstand der Schleife von der Spule braucht nicht übertrieben klein zu sein, etwa 10 cm; es genügt, wenn die Paralleldrähte nahe den Säulen S_L (Fig. 3 der erwähnten früheren Arbeit) vorbeilaufen. Mit dem Schleifindikator, einem Zwerglampensockel mit Zwerglampe (3,5 Volt, 0,3 Amp.), der an beiden Klemmen je ein etwa 4 cm langes steifes Drahtstück trägt, fährt man dann an den Paralleldrähten entlang und findet an einer bestimmten Stelle ein helles Aufleuchten der Lampe, wodurch die halbe Wellenlänge gefunden ist, die der Generator erzeugt. Schaltet man in den Kurzschlußdraht am Anfang des Systems ebenfalls ein Lämpchen, so leuchtet auch dieses. Da normale Lämpchen eine erhebliche Dämpfung verursachen, nimmt man zweckmäßig ganz kleine Lämpchen, wie sie im Handel zu haben sind, sog. Miniwattlämpchen, die nur etwa 0,2 Watt verbrauchen bei einer Klemmenspannung von etwa 2 Volt; man muß aber dann den Generator entsprechend loser zum System koppeln als vorher. — Eleganter als dieses Verfahren ist ein anderes, wobei auch der Abtastdraht kein Lämpchen trägt und die Paralleldrähte auf beiden Enden kurzgeschlossen sind. Am Generatorende wird dann eine Drahtringsonde (Fig. 2) mit empfindlichem Lämpchen mit dem System lose gekoppelt; sobald die Abstimmung durch Abtasten mit dem zweiten Kurzschlußdraht hergestellt ist, brennt das Sondenlämpchen. Infolge der geringeren Dämpfung des Systems als vorher ist diese Methode einwandfreier; die Abstimmung wird außerordentlich scharf.

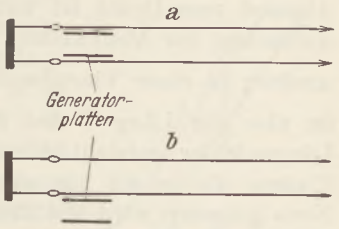


Fig. 3. Prinzip der elektrischen Ankoppelung an die Paralleldrähte.

Bei etwa 2 cm Abstand der Generatorplatten beträgt die Wellenlänge ungefähr 10 m, die Länge des Paralleldrahtsystems zwischen den Brücken ist demnach 5 m gleich $\frac{\lambda}{2}$. Bei Näherung der Generatorplatten nimmt die Betriebskapazität zu, die Frequenz daher ab, so daß der Abstand der beiden Drahtbrücken größer genommen werden muß, um Abstimmung zu erhalten; im anderen Falle tritt das Umgekehrte ein. Die Versuchsanordnung mit der Drahtringsonde zeigt Fig. 2.

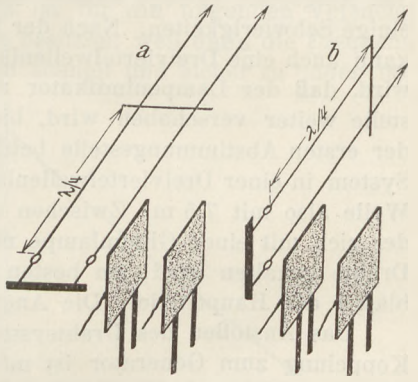


Fig. 4. Ankoppelung der Generatorplatten an die Paralleldrähte (Aufbau).

Die magnetische Ankoppelung des Generators an das Paralleldrahtsystem ist die gebräuchliche, bei der also das magnetische Wechselfeld der Generatorspule als Erreger benutzt wird. Im folgenden soll ausführlicher ein neues Verfahren beschrieben werden, bei dem das elektrische Wechselfeld als Erreger dient, das die Kondensatorplatten ausstreuen. Die Versuche gelingen auch auf diese Weise ausgezeichnet, wobei sich manche Vorteile gegenüber der älteren Methode ergeben. Die Erregung des Drahtsystems kann aber dann nicht im Strombauch, sondern muß im Spannungsbauch geschehen, das System daher an dem vorher kurzgeschlossenen Ende offen bleiben. Das elektrische Streufeld der Generatorkapazität muß, um wirksam zu sein, in bestimmter Weise benutzt werden. Da die Enden der Paralleldrähte stets die entgegengesetzte Phase haben, müßte streng genommen die Erregerkapazität zwischen die Drähte gebracht werden, wie Fig. 3*a* angibt. Es genügt indessen vollständig eine einseitige Ankoppelung nach dem Schema der Fig. 3*b*; sie ist besser auszuführen, wenn die Drähte nebeneinander hängen, doch ergibt sich auch bei Übereinanderhängen der Drähte wie bisher für die richtige Ankoppelung keinerlei Schwierigkeit;

es ist nur dafür Sorge zu tragen, daß nicht beide Drähte gleich großen Koppelungsgrad zur Platte haben. Die geeignete Koppelung für Nebeneinanderhängen der Drähte zeigt Fig. 4*a*, für Übereinanderhängen Fig. 4*b*; im Falle *a* können die Drähte nach Belieben tiefer gehängt werden, im Falle *b* ist dies nur beschränkt möglich, weil die Koppelung zu einem der Paralleldrähte überwiegen muß, um sie zu erregen. Soll eine Frequenzänderung des Generators vorgenommen werden, so muß die äußere Platte verschoben werden, während die zum Draht gewandte Platte stehen bleibt. Ihr Abstand zum Draht ist mit 3 bis 5 cm richtig gewählt. Das System schwingt nach Aufsuchen der Abstimmung mittels des Lampenschleifindikators nicht in einer halben, sondern in einer Viertelwellenlänge $\frac{\lambda}{4}$; bei Wahl der Frequenz 30000 Kilohertz (10 m) ist also die Länge l des Paralleldrahtsystems bis zur Brücke 2,5 m. Ein geringer Längenfehler entsteht durch die Erhöhung der Endkapazität der Drähte gegen die Platten, die jedoch nur wenige Zentimeter beträgt und vernachlässigt werden darf. Noch genauer wird die Bestimmung der Wellenlänge, wenn wie vorhin anstatt des Lampenindikators wieder eine Ringsonde benutzt wird, die in der Nähe des Brückenkurzschlußdrahtes an die Halbschleife gekoppelt wird. Da der Brückendraht zum

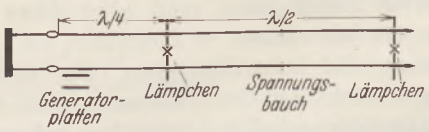


Fig. 5. Erregung der Paralleldrähte in $^3/_4$ Wellenlänge durch elektrische Ankoppelung des Generators.

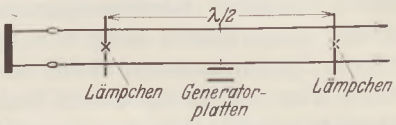


Fig. 6. Erregung der Paralleldrähte in einer halben Wellenlänge durch elektrische Ankoppelung des Generators.

Suchen der Abstimmung zugleich mit der möglichst lose an die Halbschleife zu koppelnden Ringsonde bewegt werden muß, macht das Aufsuchen der Abstimmung zunächst einige Schwierigkeiten. Nach der Methode der elektrischen Ankoppelung des Erregers kann auch eine Dreiviertelwellenlänge genau bestimmt werden, die dadurch gefunden wird, daß der Lampenindikator auf dem Drahtsystem über die erste Abstimmungsstelle weiter verschoben wird, bis die Lampe erneut aufleuchtet. Der Abstand von der ersten Abstimmungsstelle beträgt dann eine halbe Wellenlänge, so daß das ganze System in einer Dreiviertelwellenlänge schwingt, im angenommenen Falle einer 10 m-Welle also mit 7,5 m. Zwischen den beiden Strombäuchen liegt ein Spannungsbauch, der sich mit einer Glimmlampe nachweisen läßt, die mit der Glaswand zwischen die Drähte gehalten wird; am besten geeignet ist eine normale Polsuchlampe (Nr. 6, Merkblatt 5 der Hauptstelle). Die Anordnung der Versuche zeigt Fig. 5.

Das Anstoßen des Drahtsystems in einer halben Wellenlänge mittels elektrischer Koppelung zum Generator ist möglich, wenn sie am Spannungsbauch in der Drahtmitte geschieht, wie Fig. 6 zeigt. Falls die Wellenlänge 10 m eingehalten werden soll, muß dann die Entfernung der beiden Endbrücken, in die je ein Lämpchen geschaltet ist, 5 m betragen. Die Abstimmung wird durch geeignete Verschiebung der Generatorplatten gegeneinander erreicht; sie ist sehr scharf, wobei beide Lampen gleichzeitig ein Maximum der Helligkeit anzeigen. Es ist klar, daß der Versuch nur dann einwandfrei und leicht gelingen kann, wenn die elektrische Koppelung genau im Spannungsbauch geschieht. Zur Demonstration dieses hübschen Versuches können normale 3,5 Volt-Lämpchen genommen werden, da die gelieferte Leistung völlig ausreicht. Steht genügend Raum zur Verfügung, so kann durch eine weitere Brücke die ganze Wellenlänge auf dem System gefunden werden; die Spannungsbäuche sind wie vorher durch die Glimmlampe zu erkennen.

Es mag betont werden, daß die Lecherschen Versuche mit Hilfe der elektrischen Koppelung nicht etwa schwieriger, sondern im Gegenteil leichter gelingen als nach dem üblichen Verfahren mit Hilfe der magnetischen Koppelung, deren Aufsuchen in der geeigneten Größe sich langsamer vollzieht, während die Platten sehr schnell in

die richtige Entfernung zum Drahtsystem gebracht werden können. Sogar bei größeren Wellenlängen, also bei sehr geringer gegenseitiger Entfernung der Generatorplatten, ist ihre elektrische Streuung noch genügend groß, um ein schnelles Auffinden der Abstimmung zu ermöglichen.

Die Methode der elektrischen Ankoppelung des Lecher-Systems eignet sich vorzüglich zum Eichen eines geschlossenen Schwingungskreises, der für die weiteren Versuche als Wellenmesser dienen soll, da infolge der Herstellungsmöglichkeit einer Viertelwellenlänge auf den Paralleldrähten diese bei kleinen Räumen gut ausgenutzt werden können; man ist z. B. bei einer zur Verfügung stehenden Drahtlänge $l = 7{,}5$ m in der Lage, den geschlossenen Kreis bis 30 m zu eichen, indem eine Viertelwellenlänge gleich 7,5 m auf dem System hergestellt wird. Als geschlossener Kreis wird, wie schon früher erläutert wurde[1], ein Kondensator von 500 oder 1000 cm mit direkt angeschlossener Einwindungsspule des gleichen Durchmessers wie bei den Generatorspulen benutzt; die Abstimmung kennzeichnet ein Sondenlämpchen (Miniwatt), das lose zu der Einwindungsspule gekoppelt wird. Die Eichung des Wellenmessers geschieht, indem zunächst die Frequenz (Wellenlänge) des Generators mittels des Lecher-Systems $\left(l = \frac{\lambda}{4}\right)$ bestimmt wird; darauf wird der zu eichende Kreis lose zur Generatorspule gekoppelt und seine Abstimmung mittels der Sondenlampe gesucht, was dann fortlaufend geschieht, bis die Wellenlängen (Eigenfrequenzen) des Eichkreises als Funktion der Kondensatorgrade in genügender Zahl gefunden sind. Die Meßanordnung zeigt Fig. 7, die Abstimmungskurve eines so geeichten Kreises Fig. 8. Es ist für die folgenden Versuche angenehm, einen in dieser Weise geeichten Kreis zu besitzen, weil dann die Frequenz des Generators in jeder Stellung der Generatorplatten schnell und sicher zu finden ist.

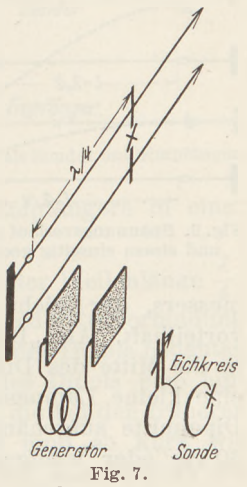


Fig. 7. Anordnung zur Eichung eines geschlossenen Kreises mit den Paralleldrähten.

Wie aus Fig. 8 zu ersehen ist, sind die Wellenlängen λ bis zu etwa 45 m bestimmt worden, weil eine Drahtlänge von mehr als 10 m zur Verfügung stand, $\frac{\lambda}{4}$ also bis über 10 m hinaus festzulegen war. Am Generator wurden Spulen bis zu 7 Windungen benutzt.

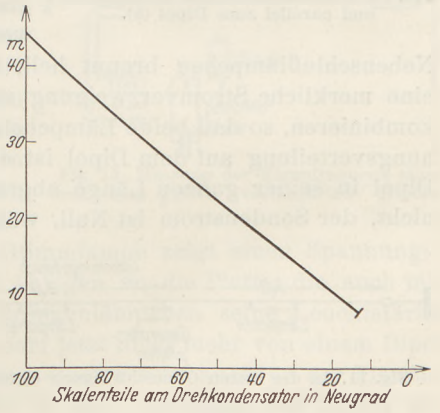


Fig. 8. Kennlinie des geeichten Kreises.

2. Schwingende Dipole. Im gewöhnlichen technischen Sprachgebrauch werden unter Dipolen auch solche gestreckten Drähte verstanden, in deren Mitte eine Spule mit kleiner Windungszahl geschaltet ist; nachstehend sollen Versuche mit Dipolen beschrieben werden, die nur aus einem ausgestreckten Draht bestehen, also keine Spule tragen, die die Wellenlänge heraufsetzt. Die Erregung eines solchen Strahlers geschieht in einer halben Wellenlänge bis herab zu einer Viertelwellenlänge; im ersteren Falle befinden sich an beiden Enden des Drahtes Spannungsbäuche, in der Mitte ein Strombauch; im zweiten Falle ist nur an einem Ende ein Spannungsbauch vorhanden, während am anderen Ende die Spannung Null herrscht, also ein Strombauch besteht; der Draht muß in diesem Falle eine große Endkapazität besitzen, im Extremfalle also geerdet sein; diese beiden Grenzzustände kennzeichnet Fig. 9. Bei kleineren am Ende angehängten Kapazitäten sind je nach ihrer Größe Schwingungszustände des Drahtes

[1] Diese Zeitschr. 45, 253 (1932).

zwischen $\frac{\lambda}{4}$ und $\frac{\lambda}{2}$ möglich. — In allen folgenden Versuchen wird der Draht, was gar nicht anders möglich ist, durch das elektrische Feld des Generators erregt, da eine magnetische Koppelung infolge fehlender Spule nicht geschehen kann. Der Draht (Dipol) wird abgemessen (z. B. 5 m) und isoliert an zwei kleinen Isolatoren gestreckt aufgehängt, so daß an seinem einen Ende eine Ankoppelung des Generators mittels der Generatorplatten in der oben beschriebenen Weise möglich ist. Da die Abstimmung außerordentlich scharf ist und die Eigenfrequenz des Drahtes selbst nicht geändert werden kann, muß genau bekannt sein, welche Frequenz der Generator erzeugt bzw. zwischen welchen Grenzen seine Frequenz geändert werden kann, da im Falle des Nichtzusammenfallens einer Generatorfrequenz mit der Eigenfrequenz des Dipols alles Suchen vergeblich bleibt. Deswegen ist der Gebrauch des vorhin beschriebenen Wellenmessers, der leicht die Auffindung der jeweiligen Generatorfrequenz gestattet, sehr vorteilhaft. Als „Detektor" für den Nachweis der Abstimmung des Dipols dient ein in die Mitte des Dipols geschaltetes Lämpchen (3,5 Volt) (Fig. 10*a*) oder noch besser eine kleine Lampensonde, die in der in Fig. 10*b* bezeichneten Weise am Draht in der Dipolmitte aufgehängt wird. Der Abstand zwischen den Aufhängepunkten beträgt etwa 30 cm oder weniger, als Lämpchen dient ein Miniwattlämpchen, wobei darauf zu achten ist, daß der Drahtbügel möglichst dicht unter dem Dipoldraht liegt, damit keine größere Schleife gebildet wird, die als großer Widerstand für den Nebenschluß wirken würde. Das Aufsuchen der Abstimmung geschieht sowohl für den Fall *a* wie für *b* der Fig. 10 in der Weise, daß die Platten des Generators, nachdem mit dem Wellenmesser seine Frequenzgrenzen festgestellt sind, gegeneinander verschoben werden, bis die Lämpchen aufleuchten. Auch das Nebenschlußlämpchen brennt hell, weil der Widerstand des Dipols so groß ist, daß eine merkliche Stromverzweigung stattfindet. Es lassen sich auch beide Fälle *a* und *b* kombinieren, so daß beide Lämpchen zusammen aufleuchten. — Die Strom- bzw. Spannungsverteilung auf dem Dipol ist dadurch nachweisbar, daß mit der Bügelsonde der Dipol in seiner ganzen Länge abgetastet wird. An beiden Enden leuchtet die Lampe nicht, der Sondenstrom ist Null, während er zunimmt, je weiter die Sonde von beiden Enden zur Mitte gebracht wird. Eine Glimmlampe zeigt den Spannungsverlauf; sie leuchtet am hellsten an beiden Enden und erlischt in der Mitte. Die Glühlampensonde zeigt die Verhältnisse besser an, weil die Glimmlampe eine gewisse Zündspannung nötig hat, um anzusprechen. Falls längere Strecken (9 m und mehr) zur Verfügung stehen, ist es ohne weiteres möglich, den Draht auch zur Erregung seiner ersten Oberschwingung zu veranlassen, wobei dann zwei Strombäuche bzw. drei Spannungsbäuche entstehen, die gleichzeitig nachweisbar sind. Es ist dann möglich, analog dem früheren Versuch am Paralleldraht (vgl. Fig. 6) den Generator in der Drahtmitte zu koppeln, wo ja ein Spannungsbauch entsteht (Fig. 11).

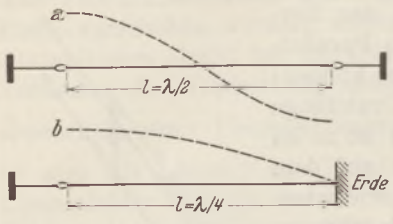


Fig. 9. Spannungsverlauf an einem freien und einem einseitig geerdeten Dipol.

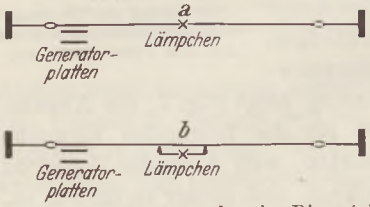


Fig. 10. Indikatorlämpchen im Dipol (*a*) und parallel zum Dipol (*b*).

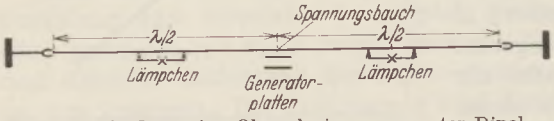


Fig. 11. In der ersten Oberschwingung erregter Dipol.

Ein Dipol ist ein sehr kräftiger Sender, dessen Wirkung in einem zweiten Dipol, dem Empfänger, nachgewiesen werden kann. Zu diesem Zweck wird dieser, der genau die gleiche Länge wie der Senderdipol besitzen muß, parallel zu ihm in einem Abstand von etwa 2 m aufgehängt; auch auf 3 m ergibt sich noch eine kräftige Wirkung; bei

kleineren Abständen (unter 1 m) ist die Koppelung zwischen Sender und Empfänger schon unangenehm groß, so daß die entstehenden Koppelwellen keine genaue Abstimmung mehr ermöglichen, abgesehen davon, daß für die Lämpchen große Gefahr des Durchbrennens besteht. In den Empfängerdipol wird genau in der Mitte ein Lämpchen gelegt (nach Fig. 10*a*), während der Sender unbelastet bleibt oder auch nach Fig. 10*b* belastet wird. Nach Abstimmung am Generator brennt das Empfängerlämpchen hell, und zugleich können mit der Glimmlampe die Spannungsbäuche an den beiden Enden nachgewiesen werden. Ein Berühren mit der Hand (Erden) in der Nähe der Empfängermitte stört nicht, während eine Berührung außerhalb der Drahtmitte das Lämpchen sofort zum Erlöschen bringt. Fig. 12 zeigt die Anordnung, die in manchen Variationen ausgeführt werden kann. Auch die Erregung des Empfängers in einer Oberschwingung ist möglich.

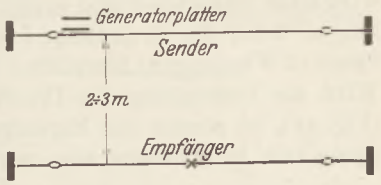


Fig. 12. Dipole als Sender und Empfänger.

Nach Fig. 9 schwingt ein an einem Ende geerdeter Dipol in der Wellenlänge $\frac{\lambda}{4}$; da eine direkte Erdung im Laboratorium nicht möglich ist, weil jede Erdverbindung notwendig länger werden muß und selbst wieder eine Verlängerung des Dipols bedeuten würde, schließt man an das dem Generator abgekehrte Ende des Dipols eine hinreichend große Platte an, wozu sich die Platten 60 × 60 cm eignen, die bei den früheren Versuchen (vgl. 45, 247; 1932) benutzt wurden; der Anschluß muß so kurz wie möglich sein, da jede längere Verbindung den Versuch stört; der Anschluß an die Platte geschieht am besten in ihrer Mitte. Die nach Fig. 9*b* erwartete Wellenlänge wird nicht ganz erreicht; man erhält einen kleineren Wert, als der Bedinguug $\frac{\lambda}{4} = l$ entspricht, weil die Platte nicht groß genug ist; eine Messung mit dem Wellenmesser (am Generator) ergibt den Wert etwa 18 m, wenn der Dipol wieder auf 5 m gehalten wird. Der Generator muß zu diesem Versuch eine andere Spule erhalten, und zwar 4 Windungen; die elektrische Koppelung geschieht wie früher am freien Ende des Dipols. Als Indikator wird zunächst wieder die Drahtbrücke mit eingeschaltetem Miniwattlämpchen verwendet; bei Abtastung findet man nicht wie früher ein Erlöschen der Lampe an beiden Enden des Dipols, sondern die Lampe brennt am hellsten nahe der Platte, während sie bereits in der Drahtmitte keinen merklichen Strom mehr führt. Die Glimmlampe zeigt einen Spannungsbauch nur am freien Ende, sie leuchtet nicht bei Anlegen an die Platte, die auch mit der Hand berührt werden kann, ohne daß das Brückenlämpchen seine Leuchtstärke wesentlich ändert. Der Dipol (streng genommen darf jetzt nicht mehr von einem Dipol gesprochen werden) besitzt also in dieser Anordnung einen Strombauch an der Plattenseite, wie auch eine Lampe (3,5 Volt) anzeigt, die in die Verbindung des Dipols zur Platte gelegt wird; sie leuchtet hell, während eine zweite Lampe, die in die Drahtmitte gelegt wird, kaum noch einen Strom im Drahte erkennen läßt. Fig. 13 zeigt die Anordnung mit dem Lämpchen in der Brücke.

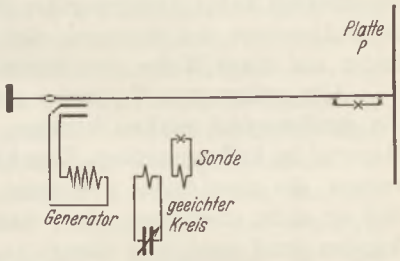


Fig. 13. Messung der Eigenfrequenz eines mit einer Platte „verlängerten" Dipols.

Wird die Platte P kleiner und kleiner genommen, so nähert sich die gemessene Wellenlänge λ mehr und mehr dem Wert $\frac{l}{2}$, wobei der Strombauch an der Platte verschwindet und nach der Drahtmitte hin wandert, ein Versuch, der keiner weiteren Erläuterung bedarf. Falls bei allen diesen Versuchen der Nachweis der kontinuierlichen Stromverteilung im Draht noch besser gezeigt werden soll, so können eine Reihe Lämpchen in den Dipol geschaltet werden, deren Lichtstärke dann nach dem Span-

nungsbauch zu allmählich gleichmäßig abnimmt; die Leistung des Generators reicht auch für solche Belastung aus, wenn auch seine Koppelung zum Draht größer werden muß.

Bei den Versuchen mit einseitiger „Erdung“ des Dipols kann infolge der wachsenden Wellenlänge des Systems die Drahtlänge kleiner genommen werden, der Versuch wird dann handlicher und ergibt zugleich einen anderen Beweis der wachsenden Wellenlänge. Wird die Drahtlänge l etwa 3 m, so läßt sich der Generator wieder mit einer Spule (2 Windungen) betreiben; im übrigen bleibt die Anordnung die gleiche wie vorhin. Wird die Verbindung des Dipols zur Platte über eine Spule (2 Windungen) hergestellt (Fig. 14), so nimmt die Eigenfrequenz des so entstehenden Systems stark zu; an der Spule läßt sich bereits eine normale Ringsonde koppeln, deren Lampe leuchtet; man kommt auf diese Weise zu der Entwicklung eines normalen Gebildes, wie die Strahlsysteme der neueren Rundfunksender sie besitzen, wenn die Platte geerdet gedacht wird[1].

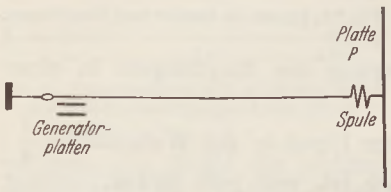


Fig. 14. Verlängerung des Dipols durch Spule und Platte.

Dem „geerdeten“ Dipol nach Fig. 13 kann wie vorhin dem normalen Dipol ein Empfänger gegenübergestellt werden, der die gleichen Abmessungen besitzen muß. In die Verbindung zur Platte des Empfängers wird ein Lämpchen geschaltet, während der Sender wie vorhin am besten unbelastet bleibt; an der Entfernung Sender-Empfänger braucht nichts geändert zu werden. Bei Abstimmung zeigt das Lämpchen ein Maximum der Helligkeit, die Spannung am freien Ende des Empfängers ist auch jetzt groß genug, so daß die Glimmlampe anspricht. Der Schwingungsmittelpunkt (Strombauch) kann am Empfänger sehr genau bestimmt werden, indem man mittels eines blanken Drahtes den Dipol abtastet; die Lampe zeigt bei Berühren des Systems genau im Strombauch keine Änderung der Helligkeit an, während sie bei Verschieben nach jeder Seite Abnahme des Stromes, also Verstimmung des Systems, erkenntlich macht. Man findet auf diese Weise den Strombauch tatsächlich sehr nahe der Platte.

Alle erläuterten Versuche gelingen stets mit großer Sicherheit. Labile Zustände, die erschwerend wirken könnten, bestehen nicht; das zu den Versuchen notwendige Material ist äußerst gering. Eine kleine Erfahrung setzt das Hantieren mit dem Generator voraus, die aber leicht gewonnen werden kann. Hier ist hauptsächlich zu beachten, daß er nicht überlastet wird; das wird, wie erwähnt, durch geeignetes Ankoppeln der Anoden (und auch der Gitter) an die Röhren erreicht. Zu loses Koppeln (also nach der Spulenmitte zu) bewirkt ein Aussetzen der Schwingung; zu festes Koppeln setzt den Schwingungsstrom stark herab; hier die geeignete Einhaltung zu finden, kann nur die Erfahrung ergeben, die aber wie bemerkt leicht gewonnen wird.

Kleine Mitteilungen.

Eine Bestimmung der Fallbeschleunigung g mit der Fallrinne.

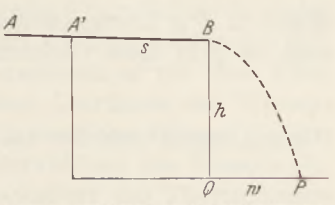
Von **Hugo Nothmann** in Hindenburg.

Im folgenden soll ein Verfahren gezeigt werden, wie man durch Ausschaltung des Einflusses von Reibung R und Trägheitsmoment T der fallenden Kugel mit Hilfe der Fallrinne eine recht gute Bestimmung von g ausführen kann.

Man stellt die Fallrinne AB (siehe die Figur) erhöht (etwa 0,5 m) über dem Experimentiertisch auf. Die Fallkugel beschreibt dann nach dem Verlassen der Rinne bis zum Aufprall auf den Tisch eine Bahn, die mit großer Annäherung der Parabel für

[1] Die Koppelung des Antennenkreises geschieht aber dort stets magnetisch; die Erdung besteht aus einem großen eingegrabenen Drahtnetz.

den horizontalen Wurf entspricht. Man mißt die Wurfweite $PQ = w$, das ist die Entfernung zwischen dem Aufprallpunkte P und dem Punkte Q, der auf dem Tisch senkrecht unter dem Rinnenende B liegt. Gemessen wird ferner die Fallstrecke $A'B = s$ längs der Rinne, die Höhe $BQ = h$ und die Fallzeit t für die Bewegung längs der Rinne. Es sei noch b die Beschleunigung beim Durchlaufen der Rinne, v die Geschwindigkeit, womit die Kugel bei B die Rinne verläßt und t_1 die Fallzeit nach dem Verlassen der Rinne. Dann gelten folgende Beziehungen: $b = \frac{2s}{t^2}$; $v = b \cdot t$; $t_1 = \frac{w}{v}$; $g = \frac{2 \cdot h}{t_1^2}$, also schließlich $g = \frac{8 \cdot h \cdot s^2}{w^2 \cdot t^2}$. Will man (bis auf kleine Glieder höheren Grades) berücksichtigen, daß es sich beim zweiten Teil der Bewegung nicht genau um einen horizontalen Wurf handelt, so nimmt man als Auffangfläche ein Brett, das der Rinne parallel ist. Wesentlich für ein annehmbares Ergebnis ist eine gute Messung von t. Man stellt zunächst ein senkrechtes Brett einen Fallkugelhalbmesser entfernt von dem Ende der Rinne auf, wogegen die Kugel prallt, und wählt s so, daß Anfang der Bewegung und Anprall mit Taktschlägen des Metronoms zusammentreffen. Dann wird dieses Brett fortgenommen. 20 Versuche ergaben für g Werte zwischen 940 cm · sec^{-2} und 1007 cm · sec^{-2}, im Mittel 965 cm · sec^{-2}.



Bestimmung von g mit der Fallrinne.

Molekulargewichtsbestimmungen in chemischen Arbeitsgemeinschaften.

Von Dr. **Wilhelm Bahrdt** in Berlin-Lichterfelde.

Der Zweck der folgenden Ausführungen soll sein, dem Leiter einer chemischen Arbeitsgemeinschaft aus einem abgegrenzten Gebiete der physikalischen Chemie, dem der Molekulargewichtsmessungen, eine Anzahl von experimentellen Aufgaben zur Auswahl zu stellen, die infolge ihrer einfachen Apparatur und leichten Ausführbarkeit nicht nur für den Klassenversuch des Lehrers, sondern auch als Themen für Arbeitsgemeinschaften, für Jahresarbeiten und für Reifeprüfungsaufgaben experimenteller Art eine Quelle sind. Da Geldmittel den Schulen nur noch in geringem Umfang zur Verfügung stehen, so ist Billigkeit und vielseitige Verwendbarkeit der Apparatur Vorbedingung für ihre Eignung. Außer den Anschaffungskosten war für den Verfasser bei der Auswahl noch der Gesichtspunkt der Vorbereitungsarbeit des Lehrers maßgebend. Bei der kaum noch tragbaren dienstlichen Belastung wird eine langwierige experimentelle Vorbereitung im allgemeinen die Kraft des Lehrers übersteigen; daher sollen zwischen dem Herausnehmen der Apparate aus dem Sammlungsschrank und dem Beginn des Versuchs eine möglichst kleine Anzahl vorbereitender Handlungen liegen. Dabei sind für die Genauigkeit der Messungen für Schulen andere Gesichtspunkte als für die Wissenschaft maßgebend. Während diese zur Erreichung einer weiteren Dezimalstelle des Ergebnisses die Apparatur immer weiter verfeinert und kompliziert, muß jene ihr Augenmerk auf Einfachheit und Übersichtlichkeit richten und dafür größere Fehler als die Wissenschaft in Kauf nehmen. Die bei den folgenden Aufgaben benutzten Meßinstrumente sind die analytische Waage bis zehntel Gramm und Thermometer mit einer Teilung von $^1/_{10}{}^0$ C. Schon diese Einteilung bedingt den bewußten Verzicht auf übergroße Genauigkeit: bei einer Gefrierpunktserniedrigung oder einer Siedepunktserhöhung ist die Meßgrenze des Thermometers etwa $^1/_{50}{}^0$ C. Diese Tatsache erfordert bei thermometrischen Messungen die Vermeidung von allzu kleinen Temperaturunterschieden.

Bei der Stoffauswahl sind für den Verfasser nicht größtmögliche Vollständigkeit der Methoden, sondern allein die oben erwähnten Gesichtspunkte maßgebend gewesen.

1. Molekulargewichtsbestimmungen aus der Gefrierpunktserniedrigung von Lösungen.

a) Methode. Der Gefrierpunkt von Flüssigkeiten wird durch Auflösen von Stoffen erniedrigt. Die Gefrierpunktserniedrigung τ ist proportional der in 100 g Lösungsmittel gelösten Anzahl n Gramm-Molekel

$$\tau = A \cdot n. \tag{1}$$

Wenn in P g Lösungsmittel p g des Stoffes, dessen Molekulargewichts M sei, gelöst sind, so geht diese Gleichung über in

$$\tau = A \cdot \frac{p \cdot 100}{P \cdot M}. \tag{2}$$

Hieraus ergibt sich für das Molekulargewicht die Formel

$$M = \frac{A \cdot p \cdot 100}{\tau \cdot P}. \tag{3}$$

A ist für jedes Lösungsmittel eine spezifische Konstante, z. B. für Benzol 51°, für Wasser 18,3°; d. h. die Auflösung von 1 Gramm-Molekül irgendeines Körpers in 100 g Benzol oder Wasser erniedrigt den Gefrierpunkt um 51° bzw. 18,3°. (Diese Zahlen sind rein rechnerisch zu nehmen, da das Gesetz nur Gültigkeit hat für die Auflösung eines kleinen Bruchteils eines Gramm-Moleküls in 100 g Lösungsmittel.)

Tritt bei der Lösung aber eine Dissoziation ein, was besonders bei wässerigen Lösungen von Elektrolyten (Salzen, Basen und Säuren) der Fall ist, so ist die wirkliche Gefrierpunktserniedrigung τ größer als die aus den Formeln (1) und (2) berechnete τ_0. Bei vollständiger Dissoziation aller Moleküle in 2, 3 usw. Ionen erhält man die 2-, 3- usw. fache Gefrierpunktserniedrigung; bei nur teilweiser Spaltung erhält man den Dissoziationsgrad für eine Spaltung in 2 Ionen als $\frac{\tau}{\tau_0} - 1$, in n-Ionen als $\frac{1}{n-1} \cdot \left(\frac{\tau}{\tau_0} - 1\right)$.

b) Apparatur[1]. Zur Messung der Gefrierpunktserniedrigung wird an Stelle der BECKMANNschen Versuchsanordnung eine Halbliterthermosflasche (RM 4,20) von Picknickformat mit breiter Halsöffnung benutzt. Der Verschlußkork wird mit zwei kreisrunden Bohrungen versehen für ein 3 cm weites Reagenzglas und für den Rührer. Das Reagenzglas ist Schutzmantel für ein nur wenig engeres zweites Reagenzglas, das zur Aufnahme des Lösungsmittels dient. Der Verschlußkork dieses Glases hat je eine Bohrung für das Thermometer und für den Rührer. Als Thermometer benutze ich anstatt des teuren BECKMANNschen Thermometers ein für diesen Zweck besonders hergestelltes Stockthermometer (RM 6,—), das eine Teilung von $-7°$ bis $+20°$ C in $^1/_{10}°$ C auf Milchglas trägt. Obgleich das Thermometer nur Zehntelgrade abzulesen gestattet, statt Hundertstelgrade beim BECKMANN-Thermometer, so gebe ich für Schulzwecke doch jenem den unbedingten Vorzug vor diesem, einmal wegen der Billigkeit, besonders aber, weil es keiner Einstellung des Quecksilberfadens auf die Skala bedarf; diese Einstellung, die beim BECKMANNschen Thermometer für jedes Lösungsmittel gesondert vorzunehmen ist, erfordert eine beim Schüler nicht voraussetzbare Geschicklichkeit. Damit die Fehlergröße ($^1/_{50}°$) nicht allzuviel gegen die gesamte Gefrierpunktserniedrigung ausmacht, muß eine genügend große Menge Substanz aufgelöst werden. Um hierbei Fehlgriffe nach beiden Seiten hin zu vermeiden, ist die Benutzung der Tabellen 1 bis 5 empfehlenswert. Die Thermosflasche dient zur Aufnahme der Kältemischung. Zur Herstellung eignet sich in hervorragendem Maße kleingeschlagenes Eis, das mit konzentrierter Schwefelsäure übergossen wird. Man erhält dabei eine leichtbewegliche Mischung von der Temperatur —14° C, in die man die Reagenzgläser, deren Auftrieb durch festes Aufsetzen der Korke aufgehoben wird, einsetzt. Die vorzügliche Wärmeisolation der Thermosflasche bietet Gewähr für eine langdauernde Verwendbarkeit der Kältemischung. Die beiden Rührer für die Kältemischung und für das Lösungsmittel biegt man aus 2 mm starkem Kupfer- oder Messingdraht.

[1] Die Gerätschaften liefert die Firma Modellbau Friedrich Tilger in Berlin-Wilmersdorf, Detmolder Straße 2.

c) Versuch. Man stellt am besten ein für allemal Vorratslösungen mit Hilfe der Tabellen 1 bis 5 her, beispielsweise 3,350 g Methylalkohol in 100 g Wasser, und versieht die Flaschen mit einer Etikettaufschrift. Der Versuch beginnt mit der Herstellung der Kältemischung. Eis wird in einem Tuch sehr fein geklopft; die Thermosflasche wird bis an den Rand mit dem Eisgrus gefüllt; dieses wird mit konzentrierter Schwefelsäure übergossen; hierbei sinkt die Eismasse zusammen; der Restraum wird wieder mit Eis angefüllt und nötigenfalls noch einmal übergossen; die ganze Masse wird mit dem Rührer zu einem Brei verrührt. Nun setzt man den Kork mit Mantelgefäß auf die Thermosflasche, füllt das Innenreagenzglas mit Wasser zu zwei Dritteln an, verschließt es mit dem Kork und senkt es in das Mantelgefäß ein. Unter fortwährendem Umrühren des Wassers beobachtet man ein schnelles Sinken des Thermometers; in wenigen Minuten ist der Nullpunkt erreicht und unterschritten; es tritt stets eine Unterkühlung des Wassers ein, die bis 2^0 und mehr ausmacht, worauf plötzlich das Quecksilber des Thermometers wieder ansteigt und nun dauernd auf einem bestimmten Punkt stehen bleibt, der als Gefrierpunkt des reinen Lösungsmittels vermerkt wird. Bei Benutzung eines richtig geeichten Thermometers wird man genau 0 Grad erhalten.

Nun gießt man das Wasser aus dem Reagenzglas aus und ersetzt es durch die Lösung der Vorratsflasche. In derselben Weise stellt man jetzt den Gefrierpunkt der Lösung fest. Die Differenz der Thermometerablesungen ist die Gefrierpunktserniedrigung τ; diese soll mehr als 1^0 betragen.

Da infolge der Unterkühlung der Lösung eine gewisse Menge des Wassers ausfriert, was gleichbedeutend mit einer Konzentrationserhöhung der Lösung ist, so wird man für die Gefrierpunktserniedrigung Werte erhalten, die ein wenig höher liegen als die der Tabelle; eine Abschätzung der Größe dieses Fehlers bei Schulversuchen wird wohl meist unterlassen werden. Wer aber auf die Beseitigung dieser Fehlerquelle Wert legt, möge folgendermaßen verfahren. Man berechnet den Wärmestrom w in Kalorien, der je Minute aus dem inneren Reagenzglas durch das Mantelgefäß hindurch in die Kältelösung fließt, indem man in der Nähe des Gefrierpunktes der Lösung, etwa zwischen $+3^0$ und 0^0, die Zeitspanne n Minuten mißt, in der der Quecksilberfaden von der höheren Temperatur t_1 bis zur niedrigeren t_2 sinkt; ist a die Masse der wässerigen Lösung, so ist angenähert

$$w = \frac{a\,(t_1 - t_2)}{n},$$

wenn die spezifische Wärme der wässerigen Lösung gleich 1 gesetzt wird. Nun stellt man die Zeitdauer m Minuten der Unterkühlung fest, d. h. die Zeit zwischen dem Durchgang des Quecksilberfadens durch den Gefrierpunkt der Lösung und dem plötzlichen Anstieg des Fadens. In dieser Zeit sind der Lösung $\frac{m \cdot a \cdot (t_1 - t_2)}{n}$ Kalorien entzogen worden. Da der Verlust von 80 Kalorien zur Bildung von 1 g Eis führt, so sind im Augenblick des plötzlichen Anstiegs des Thermometers $\frac{m \cdot a \cdot (t_1 - t_2)}{80\,n}$ g Lösungsmittel bereits gefroren. Lautet die Etikettbeschriftung der Vorratlösung „in 100 g Wasser b g Substanz“, so enthalten die a g der Lösung

$$\frac{a \cdot 100}{100 + b} \text{ g Wasser und } \frac{a \cdot b}{100 + b} \text{ g Substanz.}$$

Zieht man die während der Zeit der Unterkühlung ausgefrorene Menge Wasser ab, so kommen auf

$$P = \frac{a \cdot 100}{100 + b} - \frac{m \cdot a\,(t_1 - t_2)}{80\,n} \text{ g Wasser} \qquad p = \frac{a \cdot b}{100 + b} \text{ g Substanz;}$$

diese Werte für P und p werden in die Formel 3 eingesetzt.

Der mit Wasser beschriebene Versuch läßt sich in gleicher Weise für andere Lösungsmittel, deren Gefrierpunkt in der Nähe von 0^0 liegt, z. B. Benzol (Gefrierpunkt $5{,}3^0$), verwenden.

d) Die Tabellen 1 bis 5 für Gefrierpunktserniedrigungen von wässerigen Lösungen sind als kurze Auszüge nach den physikalisch-chemischen Tabellen von LANDOLT-BÖRNSTEIN, Verlag Julius Springer, Berlin, bearbeitet worden. Ihr Zweck ist, den Experimentierenden vor Fehlversuchen zu bewahren, die aus der Benutzung zu kleiner oder zu großer Mengen Substanz entspringen; ferner sollen sie eine Kontrolle geben für die Ergebnisse der Messungen. Sie beziehen sich ausschließlich auf Wasser als Lösungsmittel. Die Tabellen 1 und 2 enthalten (meist) organische Substanzen mit normaler Gefrierpunktserniedrigung, d. h. in Wasser nicht dissoziierte Verbindungen; aus ihnen sind die Aufgaben zu wählen, in denen das Molekulargewicht einer Verbindung die Unbekannte ist. Die Tabellen 3 und 4 enthalten Salze, deren Moleküle in 2 oder 3 Ionen vollständig gespalten sind; ihnen sind solche Aufgaben zu entnehmen, die beweisen sollen, daß man die doppelte bzw. dreifache Gefrierpunktserniedrigung erhält, wenn vollständige Dissoziation beim Lösen auftritt. Endlich enthält Tabelle 5 solche Salze, die nur teilweise in Ionen gespalten sind; aus ihr sind Aufgaben zu bilden, bei denen nach dem Dissoziationsgrad gefragt wird.

Tabelle 1. Organische Substanzen; in wässeriger Lösung nicht dissoziiert.

1. Substanz	2. g anhydr. Substanz in 100 g Wasser	3. Gefrierpunktserniedrigung in °C	4. Molekulare Erniedrigung in 100 g Wasser in °C
Methylalkohol = CH_3OH . .	3,350	1,95	18,6
„ „ . .	10,92	6,395	18,8
Äthylalkohol = C_2H_5OH. .	5,014	1,99	18,3
„ „ . .	8,105	3,215	18,3
Glyzerin = $C_3H_5(OH)_3$ . . .	4,925	1,02	19,1
Dextrose = $C_6H_{12}O_6$	7,342	0,77	18,9
„ „	19,85	2,117	19,2
Rohrzucker = $C_{12}H_{22}O_{11}$ . .	29,82	1,768	20,3
Acetamid = CH_3CONH_2 . .	6,130	1,878	18,1

Tabelle 2. Organische und anorganische Säuren; in wässeriger Lösung nicht oder nur wenig dissoziiert.

Borsäure = H_2BO_3	1,57	0,489	19,6
Ameisensäure = HCOOH. .	4,708	1,877	18,3
Essigsäure = CH_3COOH . .	2,813	0,938	18,25
„ „ . .	6,956	2,088	18,02

Tabelle 3. Anorganische (u. organische) Substanzen; in wässeriger Lösung in 2 Ionen gespalten.

Natriumacetat = $NaCH_3COO$	1,948	0,845	36,4
„ „	4,280	1,919	38,4
Lithiumchlorid = LiCl . . .	2,129	1,809	36,1
Chlornatrium = NaCl . . .	4,914	2,866	34,1

Tabelle 4. Anorganische Substanzen; in wässeriger Lösung in 3 Ionen gespalten.

Magnesiumchlorid = $MgCl_2$.	4,786	2,795	55,6
Calciumchlorid = $CaCl_2$ . .	5,635	2,605	53,3
Manganchlorid = $MnCl_2$ . .	8,015	3,461	54,4

Tabelle 5. Anorganische Substanzen; in wässeriger Lösung nur teilweise in Ionen gespalten.

Magnesiumsulfat = $MgSO_4$.	5,994	1,006	20,2
„ „ .	9,768	1,629	20,1
Natriumnitrat = $NaNO_3$ . .	4,267	1,655	33,0
„ „ . .	8,535	3,040	30,3
Kaliumnitrat = KNO_3 . . .	10,119	2,66	26,6
Calciumnitrat = $Ca(NO_3)_2$.	7,845	2,182	45,7
Kupferchlorid = $CuCl_2$. . .	4,546	1,662	49,2
Manganchlorid = $MnCl_2$ . .	3,878	1,545	50,1

e) Beispiele. 1. Wie groß ist das Molekulargewicht von Äthylalkohol, wenn eine Lösung von 2,92 g Alkohol in 58,3 g Wasser bei — 2,05° gefror, während der Gefrierpunkt des reinen Wassers zu 0,00° gefunden wurde?

Auflösung: Man setzt in Gleichung (3) $A = 18{,}3$; $p = 2{,}92$; $\tau = 2{,}05$; $P = 58{,}3$ und berechnet $M = 44{,}7$. Die Fehlergröße gegenüber dem richtigen Molekulargewicht 46 beträgt 2,8%.

2. Die Gefrierpunktserniedrigung einer Essiglösung, deren Flasche die Beschriftung „5,60 g Essigsäure in 100 g Wasser“ trug, wurde zu 1,76° gefunden. Welches ist das Molekulargewicht der Essigsäure?

Auflösung wie bei 1. Man findet $M = \frac{18{,}3 \cdot 5{,}60 \cdot 100}{1{,}76 \cdot 100} = 58{,}2$. (Richtiger Wert 60; Fehlergröße 3,0%.)

3. Wie groß ist das Molekulargewicht von essigsaurem Natrium, wenn eine Lösung von 2,15 g in 50 g Wasser eine Gefrierpunktserniedrigung von 1,94° ergibt und eine vollständige Spaltung der Salzmoleküle in je zwei Ionen angenommen wird?

Auflösung: Da bei vollständiger Dissoziation die Gefrierpunktserniedrigung doppelt so groß ist wie die normale Erniedrigung τ in den Formeln (2) und (3), so ist für τ der Wert 0,97° zu setzen. Man erhält dann $M = 81{,}1$. (Richtiger Wert 82; Fehlergröße 1,1%.)

4. Wieviel Prozent der Moleküle von Kaliumnitrat sind dissoziiert, wenn die Lösung von 4,43 g in 58,4 g Wasser eine Gefrierpunktserniedrigung von 2,14° zeigte?

Auflösung: Man berechnet das Molekulargewicht M von KNO_3 als Summe $M = 39 + 14 + 16 \cdot 3 = 101$ und findet nun nach der Gleichung (2) die „normale" Gefrierpunktserniedrigung $\tau_0 = \frac{18{,}3 \cdot 4{,}43 \cdot 100}{58{,}4 \cdot 101} = 1{,}38°$. Die wirkliche Gefrierpunktserniedrigung ist aber $\tau = 2{,}14°$. Der Dissoziationsgrad $\frac{\tau}{\tau_0} - 1$ ist hiernach $\frac{2{,}14}{1{,}38} - 1 = 0{,}55$. Demnach sind 55% der Salpetermoleküle gespalten.

2. Molekulargewichtsbestimmungen aus der Siedepunktserhöhung von Lösungen.

a) Methode. Durch Auflösen eines Stoffes wird der Siedepunkt einer Flüssigkeit erhöht, und zwar ist die Siedepunktserhöhung τ proportional der in 100 g Lösungsmittel aufgelösten Anzahl n Gramm-Moleküle:

$$\tau = B \cdot n. \tag{4}$$

Wenn in P g Lösungsmittel p g des Stoffes gelöst werden, dessen Molekulargewicht M ist, so geht diese Gleichung über in:

$$\tau = \frac{B \cdot p \cdot 100}{P \cdot M}. \tag{5}$$

Hieraus folgt für das Molekulargewicht

$$M = \frac{B \cdot p \cdot 100}{\tau \cdot P} \tag{6}$$

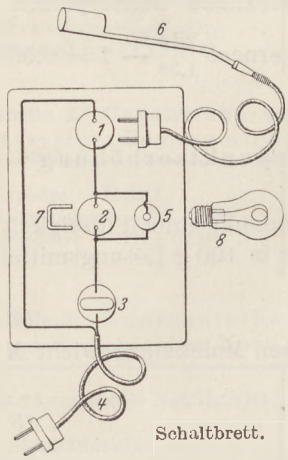
B ist für jedes Lösungsmittel eine spezifische Konstante, z. B. für Äthylalkohol 11,6; für Wasser 5,2.

Die im folgenden beschriebene Versuchsanordnung ist nur geeignet für Wasser als Lösungsmittel. Die wässerigen Lösungen von Elektrolyten zeigen wegen der Dissoziation der Moleküle, wie bei der Gefrierpunktserniedrigung, ein Mehrfaches der normalen Siedepunktserhöhung.

b) Apparatur. An Stelle der für Schulzwecke viel zu komplizierten BECKMANNschen Anordnung benutze ich, wie bei der Gefrierpunktserniedrigung, das Halbliterthermosgefäß von Picknickform. Dieses dient zur Aufnahme des Lösungsmittels, von dem etwa 400 g bei einem Versuch verwendet werden. Schon diese große Menge bedingt die Beschränkung auf Wasser als Lösungsmittel und die Ausschließung anderer Lösungsmittel. Der Korkstopfen enthält drei Bohrungen: für das Thermometer, den Rührer und einen Tauchsieder (RM 5,80), der die Wärme zuführt. Das Siedethermometer (RM 6,—) ist ein Stockthermometer mit einer Einteilung von 80° C bis 120° C und Zehntelgrad Unterteilung, so daß die Hundertstelgrade abgeschätzt werden können. Der Rührer wird aus 2 mm starkem Kupfer- oder Messingdraht gebogen. Die Wärmezufuhr erfolgt durch einen Tauchsieder, der mit dem Lichtnetz durch Stecker verbunden wird. Gegenüber dem Bunsenbrenner hat der Tauchsieder den Vorteil der unbedingten Konstanz der Wärmezufuhr und der Möglichkeit, diese Wärmezufuhr bis auf einen geringen konstanten Rest abzudrosseln. Die Leistung des Tauchsieders beträgt 300 Watt; sie entspricht nach dem JOULEschen Gesetz einer sekundlichen Zufuhr von etwa 72 Kalorien.

Diese Wärme wird voll ausgenutzt, solange man das Lösungsmittel von der Anfangstemperatur bis zum Siedepunkt erhitzt. Nach Erreichung des Siedepunktes ist aber diese Wärmezufuhr viel zu groß, da ja bei der guten Wärmeisolation der Thermosflasche der Wärmeverlust durch Strahlung nur wenige Kalorien beträgt. Daher muß die Leistung des Tauchsieders nach Erreichung des Siedepunktes auf einen kleinen Bruchteil heruntergedrückt werden. Dies geschieht mit Hilfe eines Schaltbrettes (s. die Fig.), das man selbst mit Leichtigkeit und ohne große Kosten bauen oder von einem geschickten Schüler anfertigen lassen kann.

In der Figur stellt das Umrißrechteck ein Holzbrett von etwa $20 \times 30 \times 1$ cm³ Größe dar. Die Zahlen *1*, *2* veranschaulichen Steckdosen normaler Größe für Lichtleitungen, *3* einen Schalter zum Ein- und Ausschalten des Lichtstromes, *4* ein Kabel mit Stecker zum Anschalten an die Lichtleitung, *5* eine normale Lampenfassung zur Aufnahme einer 60-Watt-Metallfadenlampe *8*, *6* den Tauchsieder von 300 Watt und *7* einen Kurzschlußstecker, den man der Gefahr wegen durch einen Schalter ersetzen kann. Die Art der Schaltung ist folgende: *1*, *2*, *3* sind hintereinander, *2* und *5* parallel geschaltet. Die Verbindungsdrähte verlaufen auf der Rückseite des Schaltbretts. Verbindet man das Kabel *4* mit der Lichtleitung, steckt den Kurzschlußstecker *7* in die Steckdose *2*, den Tauchsieder *6* in *1* und schraubt die Lampe *8* in *5* hinein, so fließt der ganze Lichtstrom durch den Tauchsieder; er liefert 300 Watt Leistung oder 72 Kalorien je Sekunde. Zieht man nun aber den Kurzschlußstecker *7* heraus, so geht der Strom durch die Lampe und den Tauchsieder in Hintereinanderschaltung. Da die 60 Watt-Lampe den fünffachen Widerstand des 300 Watt-Tauchsieders hat, so ist bei dieser Schaltung der Gesamtwiderstand der sechsfache des ursprünglichen Tauchsiederwiderstandes, die Stromstärke also nur ein Sechstel der ursprünglichen. Nach dem JOULEschen Gesetze ist demnach die Leistung des Tauchsieders nunmehr auf den 36. Teil seiner ursprünglichen Leistung von 300 Watt, d. h. auf etwa 8,3 Watt, heruntergedrückt. Dies entspricht einer sekundlichen Zufuhr von etwa 2 Kalorien. Da der Wärmeverlust der Thermosflasche bei 100° auf etwa 1,5 Kalorien von mir bestimmt wurde, so reicht diese Wärmezufuhr aus, um die Innentemperatur dauernd auf 100° zu halten. Die Verringerung des Lösungsmittels durch Verdampfen ist wegen der Geringfügigkeit des Wärmeüberschusses und der großen Verdampfungswärme des Wassers außerordentlich klein. Schon aus diesem Grunde ist die Verwendung des bei der BECKMANNschen Anordnung benutzten Kühlers zum Zwecke der Konstanterhaltung der Lösungsmittelmenge überflüssig. Trotzdem soll bei der Messung auf die geringfügige Verringerung im folgenden Rücksicht genommen werden, indem die Menge des Lösungsmittels nicht bei Beginn, sondern bei Beendigung des Versuchs bestimmt wird.



Schaltbrett.

c) Versuch. Eine Messung nach dieser Methode, beispielsweise die Molekulargewichtsbestimmung von Rohrzucker, verläuft in folgender Weise. Die Masse der leeren Thermosflasche einschließlich Kork, Thermometer, Rührer und Tauchsieder wird bis auf ganze Gramm bestimmt. Dann wägt man die Substanz, z. B. Rohrzucker, bis auf $^1/_{10}$ g ab ($p \sim 200$ g) und füllt die Thermosflasche mit ungefähr 300 cm³ Wasser an, dessen genaue Menge aber erst am Schluß des Versuchs bestimmt wird. Tauchsieder, Thermometer und Rührer tauchen nun in das Wasser ein. Jetzt steckt man den Kurzschlußstecker *7* in die Steckdose *2*, verbindet das Kabel des Tauchsieders mit der Steckdose der Lichtleitung und schaltet mit Schalter *3* den Lichtstrom ein; der gesamte Strom 300 Watt fließt jetzt durch den Tauchsieder; in wenigen (etwa 5) Minuten wird das Wasser bis nahe zum Siedepunkt erhitzt. Sobald das Thermometer

eine Temperatur von 98° bis 99° zeigt, zieht man den Kurzschlußstecker 7 heraus; die Lampe glüht dann auf mit einer Helligkeit, die nur ein wenig unter Normalhelligkeit liegt; auf die Lampe entfällt $^5/_6$ der Gesamtspannung von 220 Volt, während $^1/_6$ auf den Tauchsieder kommt. Langsam steigt nun das Thermometer weiter bis zu einem Punkte, der unverändert bleibt und der als Siedepunkt des reinen Lösungsmittels vermerkt wird.

Man unterbricht jetzt mit dem Schalter 3 den Strom, entfernt den Kork vom Thermosgefäß, schüttet die gesamte abgewogene Rohrzuckermenge in das heiße Wasser ein und setzt den Kork samt Thermometer, Rührer und Tauchsieder wieder auf. Da hierbei die Temperatur weit unter den Siedepunkt gefallen ist, so läßt man durch Einsetzen des Kurzschlußsteckers 7 in die Steckdose 2 wieder den ungeschwächten Lichtstrom durch den Tauchsieder fließen, wobei dauernd der Rührer zum Zwecke der vollständigen Auflösung des Zuckers in Bewegung gesetzt wird. Wenn die Siedetemperatur wieder nahezu erreicht ist, schwächt man, wie oben beschrieben, durch Herausziehen des Kurzschlußsteckers den Lichtstrom ab und bestimmt nun von neuem den Siedepunkt der Lösung, der höher liegt als der des reinen Wassers. Der Unterschied beider Werte ist die Siedepunktserhöhung.

Tabelle 6. Organische und anorganische Substanzen; in wässeriger Lösung nicht dissoziiert.

1. Substanz	2. g anhydr. Substanz in 100 g Wasser	3. Siedepunktserhöhung in °C	4. Molekulare Erhöhung in 100 g Wasser in °C
Rohrzucker = $C_{12}H_{22}O_{11}$ . .	65,97	1,13	5,9
Harnstoff = $CO(NH_2)_2$ . . .	11,67	0,82	4,3
Borsäure = H_3BO_3	10,92	0,90	5,1
„ „	17,27	1,39	5,0

Tabelle 7. Anorganische Substanzen; in wässeriger Lösung in 2 oder 3 Ionen dissoziiert.

Kaliumchlorid = KCl . . .	10,27	1,259	9,2
Natriumchlorid = NaCl . .	7,27	1,235	10,0
„ „ . .	12,17	2,182	10,5
Calciumchlorid = $CaCl_2$ . .	10,89	1,48	15,1

Zum Schluß mißt man mit der Waage bis auf ganze Gramm die Masse des Thermosgefäßes samt Lösung, Kork, Thermometer, Rührer und Tauchsieder. Zieht man hiervon die Summe aus dem ersten Wägungsergebnis und der Zuckermenge ab, so erhält man die Menge P des Wassers.

Die Berechnung des Molekulargewichts des Rohrzuckers geschieht nun nach der Gleichung (6).

Eine kurze Bemerkung über die Genauigkeit des Verfahrens möge hier eingeschaltet werden. Bei den zahlreichen Versuchen, die der Verfasser nach diesem Verfahren angestellt hat, war es stets schwerer, den Siedepunkt mit derselben Schärfe zu bestimmen als den Gefrierpunkt, da die Quecksilberkuppe des Thermometers — wohl infolge regelmäßig eintretender Siedeverzüge — sehr geringe Schwankungen, Wellenbewegungen ähnlich, machte. Verfasser las daher, um richtige Differenzen für die Siedepunkte des Wassers und der Lösung zu erhalten, immer die Täler dieser Wellenbewegungen ab. Da eine ähnliche Fehlerquelle bei Gefrierpunktserniedrigungen fehlt, so ist die Molekulargewichtsbestimmung aus der Siedepunktserhöhung weniger genau als die aus der Gefrierpunktserniedrigung.

d) Tabellen. Um dem Lehrer eine Mannigfaltigkeit von Versuchen zu ermöglichen und Fehlversuche zu verhindern, sind die obigen Tabellen beigefügt, die ebenfalls nach LANDOLT-BÖRNSTEIN bearbeitet sind.

e) Beispiele. 1. Wie groß ist das Molekulargewicht der Borsäure, wenn eine Lösung von 42 g in 302 g Wasser den Siedepunkt 100,92°, das reine Wasser aber den Siedepunkt 99,72° zeigte?

Auflösung: Die Siedepunktserhöhung τ betrug 1,20°; aus Gleichung (6) ergibt sich $M = \frac{5{,}2 \cdot 42 \cdot 100}{1{,}20 \cdot 302} = 60{,}3$ (Fehler 2,7%).

2. Wie groß ist das Molekulargewicht von Natriumchlorid, wenn eine Lösung von 34,2 g in 340 g Wasser den Siedepunkt 101,60°, reines Wasser aber den Siedepunkt 99,90° hatte und vollständige Dissoziation der Moleküle angenommen wurde?

Auflösung: Bei vollständiger Dissoziation ist die Siedepunktserhöhung doppelt so groß wie die „normale" in den Formeln (5) und (6). In Gleichung (6) ist also für τ einzusetzen $\frac{1}{2}(101{,}60—99{,}90) = 0{,}85°$. Man erhält dann $M = \frac{5{,}2 \cdot 34{,}2 \cdot 100}{0{,}85 \cdot 340} = 61{,}5$ (Fehler 5,1%).

Ein einfacher Nachweis des verschiedenen Kohlendioxydgehaltes von Natriumkarbonat und Natriumbikarbonat.

Von **A. Roßner** in Gotha.

Es soll gezeigt werden, daß an gleiche Mengen Natrium bzw. Natron (Na_2O) verschiedene Mengen Kohlendioxyd gebunden sind, die in dem einfachen Verhältnis 1 : 2 stehen.

Die Versuchsausführung beruht auf der Möglichkeit, eine Natriumbikarbonatlösung durch längeres Erhitzen praktisch vollkommen in eine Natriumkarbonatlösung überzuführen.

Es kann somit ein kurzer und einfacher Versuch zum Gesetze der vielfachen Gewichtsverhältnisse durchgeführt werden.

Eine bestimmte Raummenge einer verdünnten Lösung von Natriumbikarbonat wird in einen Erlenmeyerkolben von 700 cm³ Inhalt geschüttet, in den dann ein kleines Reagierglas mit verdünnter Schwefelsäure gelehnt wird. Der Kolben wird abgeschlossen und durch einen Gummischlauch mit einer Gasbürette verbunden. Als Sperrflüssigkeit ist gesättigte Kochsalzlösung geeignet. Darauf wird der Kolben gekippt, so daß Schwefelsäure zu der Natriumbikarbonatlösung treten kann. Nach kurzer Zeit ist die Gasentwicklung beendet. Die Volumenvermehrung wird an der Gasbürette abgelesen.

Die gleiche Raummenge derselben Lösung wird mit etwa der gleichen Menge Wasser verdünnt, mindestens 10 Minuten lang gekocht und nach der Abkühlung vollständig in den Kolben gespült. Mit dieser Lösung wird dann ebenso verfahren wie mit der ungekochten. Es entsteht nahezu genau ein halb so großes Kohlendioxydvolumen wie im ersten Falle. Wichtig ist, daß genügend lange gekocht wird, damit die Umsetzung vollständig wird. Andernfalls erhält man bei der zweiten Messung zu hohe Werte. Während des Kochens kann öfter Wasser in kleinen Mengen zugegossen werden.

Mit je 7,5 cm³ einer unbestimmten Natriumbikarbonatlösung wurden einmal 16,2 cm³ und 8,0 cm³ und zum andern 16,2 cm³ und 7,9 cm³ Kohlendioxyd erhalten.

Mit je 8 cm³ einer ebenfalls unbestimmten Lösung wurden 15,3 cm³ und 7,5 cm³ gemessen.

Mit je 10 cm³ einer genau 2%igen Lösung wurden 49,8 cm³ und 24,8 cm³ gemessen.

An einem anderen Tage wurden entsprechend die Werte 49,2 cm³ und 24,6 cm³ und 48,8 cm³ und 24,5 cm³ gefunden.

Die Versuche wurden in den Räumen und mit den Geräten der Deutschen Aufbauschule zu Gotha ausgeführt. Die Anregung zu dieser Versuchsausführung verdanke ich Herrn Studienreferendar K. Salzmann in Gotha, der mir den Ostwaldschen Vorlesungsversuch nannte, bei dem trockenes Natriumbikarbonat geglüht und die Reaktion und Volumenbestimmung über Quecksilber in einem Barometerrohr durchgeführt wird.

Versuchsanordnung zur Demonstration der technischen Darstellung des Phosphors.

Von Studienassessor Dr. **Karl Kellermann** in Offenbach a. M.

Für die Demonstration der thermischen Reduktion des Phosphors aus Knochenasche, Sand und Kohle hat W. FRANCK [diese Zeitschrift **35**, 132 (1922)] einen Versuch beschrieben. Er läßt den in einem einfachen elektrischen Ofen entstehenden Phosphor in einem Glasrohr aufsteigen, in dem er sich an den Wänden kondensiert und an der Farbe der aus dem Rohre brennenden Gasflamme und im Dunkeln am Aufleuchten erkannt wird. Dadurch, daß man den Flammenbogen in einer Leuchtgasatmosphäre auf das Reaktionsgemisch einwirken läßt, kann die ganze Reaktion in einem Glasrohr ausgeführt und dadurch noch leichter übersehbar gestaltet werden, als nach den bisher bekannt gewordenen Versuchsanordnungen.

In einem schwer schmelzbaren Glasrohr R (siehe die Figur) von etwa 20 cm Länge und 2,3 cm Durchmesser sitzen zwei doppelt durchbohrte Korkstopfen S_1 und S_2, durch deren mittlere Durchbohrungen zwei verschieden dicke Bogenlampenkohlen H und J (Φ_J etwa 0,5 cm; Φ_H etwa 0,7 cm) als Elektroden führen. Die Elektrode H wurde vorher an ihrem einen Ende mit einer spitzen Feile bis zu 0,5 cm Tiefe ausgehöhlt und dient so als eigentlicher Schmelzofen A, während die Elektrode J im Korken S_1 zwar dicht schließend, doch verhältnismäßig leicht verschiebbar, beweglich ist und dazu als isolierte Handhabe an ihrem oberen Ende einen mittels eines kurzen Gummischlauches befestigten Glasstöpsel G trägt. Beide Elektroden haben außerdem an ihren Enden je eine Klemme E_1 und E_2 (von alten Salmiakelementen!) für die Stromzuführungen L_1 und L_2.

Gerät zur Phosphordarstellung.

Um die sofortige Verbrennung des entstehenden Phosphors zu verhindern, findet der ganze Vorgang in Leuchtgas statt, das aus einem Schlauch für Bunsenbrenner mittels des Reduzierstückes D dem Einleitungsknierohr K_2 zugeführt, durch ein zweites Knierohr K_1 wieder den Schmelzofen verläßt und zur Beseitigung bei F entzündet wird.

Bei Durchführung des Versuches wird:

1. das Glasrohr R ungefähr in der Mitte zwischen A und S_2 an einem Stativ senkrecht befestigt,

2. der Kork S_2 mit seinen Zuleitungen herausgenommen, in den Schmelzofen etwas von einem, vor den Augen der Schüler in einer Reibschale fein zerriebenen Gemisch von (etwa gleichen Teilen; das Mischungsverhältnis spielt hier keine wesentliche Rolle!) Knochenasche, Holzkohle und Quarzsand gebracht und

3. wieder an seine ursprüngliche Stelle eingesetzt derart, daß der Ofen A sich wieder genau in der Mitte des Glasrohres R befindet.

4. Es wird an die elektrischen Zuleitungsdrähte nach Zwischenschaltung eines Bogenlampenwiderstandes eine Spannung von etwa 120 Volt gelegt,

5. die Gaszufuhr angestellt und das ausströmende Gas nach einigen Sekunden (Vorsicht Knallgas!) bei F entzündet.

6. Dann drückt man die Elektrode J an der Handhabe G bis zur Berührung mit H herunter und

7. zieht sie wieder — aber nur sehr wenig, da die sonst entstehende zu große Hitze dem Vorgang nur schaden würde — hoch und

8. schaltet schließlich nach etwa 1 bis 5 Sekunden wieder den Strom aus.

BIBLIOTEKA W. [illegible]
Uniwersytetu Gdańskiego Biblioteka 2

Man erkennt dann sofort an den dem Flammenbogen nächstgelegenen kühleren Stellen des Glasrohres $B_1 B_2$ einen Ring von weißem und rotem Phosphor. Auch zeigt die Flamme während des Stromdurchgangs eine charakteristische Färbung. Dreht man endlich noch das Leuchtgas ab, läßt nun einige Sekunden erkalten und entfernt dann den Stopfen S_1, so geht im Dunkeln das Aufleuchten des entstandenen weißen Phosphors weithin sichtbar durch das ganze Rohr R hindurch.

Berichte.

2. Forschungen und Ergebnisse.

Das ultrarote Spektrum. Von FRANK MATOSSI in Breslau.

Einleitung. Seit mehr als hundert Jahren ist es bekannt, daß die Gesetze der Optik nicht beschränkt sind auf diejenigen Strahlen, die wir als sichtbares Licht mit dem Auge empfinden, sondern daß es unsichtbare Strahlung gibt, die physikalisch sich qualitativ genau so verhält wie sichtbares Licht, nur daß sie sich von diesem in quantitativer Hinsicht unterscheidet. Da wir sie nicht mit dem Auge wahrnehmen können, müssen andere Wirkungen herangezogen werden, um sie der Untersuchung zugänglich zu machen. Bekanntlich zeigen die sog. ultraroten Strahlen eine sehr starke Wärmewirkung, und tatsächlich sind sie von HERSCHEL (1800) gerade durch diese entdeckt worden, als er ein Thermometer im Sonnenspektrum entlang führte und auch jenseits der roten Grenze des Spektrums — daher der Name — Wärme beobachtete und sogar in weit höherem Maße als dies im Sichtbaren der Fall ist. Auch heute noch ist dieser HERSCHELsche Grundversuch die einfachste, oft im Unterricht benutzte Methode, ultrarote Strahlung zu demonstrieren. Die ultraroten Strahlen bezeichnet man häufig auch als Wärmestrahlen, ohne daß dies heute bedeuten soll, daß nur diese Strahlen Wärmewirkung zeigen; denn jede Strahlung entwickelt Wärme, nur in verschieden starkem Maße.

Spätere Untersuchungen bis etwa zur Mitte des vorigen Jahrhunderts stellten dann durch Interferenz- und Polarisationsversuche die schon erwähnte Tatsache klar, daß ultrarote und sichtbare Strahlung wesensgleich sind; nur die Wellenlänge war im Ultrarot größer als im Sichtbaren. Schon damals hatte man auch ein Instrument erfunden, das es gestattete, bequem und genauer als ein Thermometer die Wärmewirkung ultraroter Strahlung zu beobachten, und das im Prinzip auch heute noch benutzt wird, nämlich die Thermosäule (MELLONI), die bekanntlich die von SEEBECK entdeckte Thermoelektrizität ausnutzt. Von etwa 1890 an beginnen die modernen systematischen Untersuchungen, nachdem einerseits die Meßinstrumente wesentlich verbessert wurden, und man anderseits in Quarz, Flußspat, Steinsalz für Wärmestrahlung durchlässige Substanzen gefunden hatte, die als Prismen die ultrarote Strahlung entsprechend spektral zerlegen, wie es aus dem Sichtbaren für Glas bekannt ist. Bahnbrechend haben auf diesem Gebiet die Arbeiten von LANGLEY, PASCHEN und RUBENS gewirkt. Besonders der letztere hat bis zu seinem Tode (1922) erfolgreich Vorstöße zu immer längeren Wellenlängen unternommen. Es ist ihm gelungen, bis zu einer Wellenlänge von etwa $^1/_3$ mm zu gelangen und damit den Anschluß an die elektrischen Wellen zu erreichen. Das ultrarote Spektrum kann also in die Grenzen 0,8 μ (Grenze des sichtbaren Spektrums; $1\,\mu = 0{,}001$ mm) und $^1/_3$ mm eingeschlossen werden. Wie schon oben angedeutet, sind diese Grenzen mehr durch die in den verschiedenen Gebieten benutzten Methoden zur Erzeugung und zum Nachweis der Strahlung bedingt, als durch entscheidende Unterschiede der physikalischen Eigenschaften.

Die Bedeutung der übrigen Gebiete unsichtbarer Strahlung, des ultravioletten Spektrums, der Röntgenstrahlen, der elektrischen Wellen ist wegen deren vielseitiger technischer Verwendbarkeit allgemeiner bekannt, während das ultrarote Spektrum in weiteren Kreisen weniger Beachtung gefunden hat. Es soll daher in diesem Bericht versucht werden, nach einem Überblick über die ultrarote Meßtechnik die Bedeutung der Ultrarotforschung für die allgemeine Physik an Hand von einigen wichtigen Einzelproblemen darzulegen. Dabei wird sich von selbst ergeben, wie weit auch in Zukunft Untersuchungen im ultraroten Spektrum Fortschritte versprechen. Auf die erst neuerdings in stärkerem Maß erfolgende Verwendung der ultraroten Strahlung für technische Zwecke soll in einem späteren Bericht eingegangen werden. Dabei wird besonders die Literatur seit 1930 zu berücksichtigen sein, die in den zusammenfassenden Darstellungen bisher noch nicht enthalten ist, ohne daß natürlich hier im geringsten Vollständigkeit angestrebt wird.

Für eingehendere Studien ist folgende zusammenfassende Literatur zu nennen: 1. die einschlägigen Artikel in den verschiedenen Hand- und großen Lehrbüchern (GEIGER-SCHEELS Handbuch der Physik, Bd. 19 u. 21; MÜLLER-POUILLETS Lehrbuch der Physik Bd. 2, 2. Hälfte, 1. Teil); 2. Erg. exakt. Naturwiss., Jg. 1924; 3. CL. SCHAEFER u. F. MATOSSI: Das ultrarote Spektrum, 400 Seiten. Berlin: Julius Springer 1930.

1. Meßmethoden. Ich gebe in diesem Abschnitt einen etwas genaueren Überblick über die Versuchstechnik, die in der Ultrarotforschung Verwendung findet. Dazu glaube ich um so mehr berechtigt zu sein, als die hier verwandten Methoden sehr häufig Fragestellungen von allgemeinphysikalischem Interesse in sich schließen.

a) Lichtquellen. Zunächst seien die wichtigsten Strahlungsquellen genannt: Eine intensive Quelle für ultrarote Strahlung, die auch bequem zu handhaben ist, bildet der sog. Nernstbrenner, der vor einigen Jahrzehnten auch in der Beleuchtungstechnik eine gewisse Rolle spielte. Aus einem Gemisch von Cer-, Thorium- und Zirkonoxyden ist ein Leuchtstift gebildet, an den normalerweise eine Gleichspannung von etwa 120 bzw. 220 Volt gelegt wird. Der Leuchtstift leitet den elektrischen Strom nur in heißem Zustand, er muß also erst, etwa durch eine Bunsenflamme, angeheizt werden; dann brennt er mit einer Temperatur von etwa 2400° absolut. Seine Strahlungseigenschaften sind etwa die eines schwarzen Körpers gleicher Temperatur, d. h. das Maximum seiner Strahlungsenergie liegt bei etwa 1,2 μ, so daß er für Arbeiten im kurzwelligen Gebiet gut brauchbar, aber für längere Wellen ungeeignet ist; denn die Methoden zur Isolierung langwelliger Strahlung, die unten besprochen werden sollen, lassen immer noch einen Teil kurzwelliger „falscher" Strahlung durch. Wenn man dagegen bei längeren Wellen von etwa 20 μ aufwärts arbeiten will, bietet sich der leuchtende Auerstrumpf als geeignete Strahlungsquelle dar. Er besteht aus etwa 99,2% Thoriumoxyd und 0,8% Ceroxyd; im Gebiete von 1 bis etwa 7 μ emittiert er so gut wie gar nicht. Gegenüber dem Nernstbrenner zeigt er den Nachteil, daß es bei ihm schwieriger ist, konstante Intensität zu erhalten. Für das Gebiet sehr langer Wellen (von 200 bis 400 μ) fand RUBENS in der bekannten Quarz-Quecksilberlampe eine geeignete Strahlungsquelle. Neuerdings entstand das Bedürfnis, eine Strahlungsquelle zu konstruieren, die man bequem benutzen kann, wenn der ganze Strahlengang zur Vermeidung von Absorptionsverlusten durch den Wasserdampf der Luft im Vakuum bzw. abgeschlossenen Gefäß verlaufen soll. Amerikanische Forscher (BADGER und CARTWRIGHT[1]) und in ähnlicher Weise KÜHNE[2] gebrauchen zu diesem Zwecke Platinbleche, die mit geeigneten Oxyden überzogen sind und zum Glühen gebracht werden. KÜHNE überzieht das Platinblech mit einem Hartglasüberzug.

b) Intensitätsmessung. Das älteste Instrument, die Intensität der Wärmestrahlung genau zu messen, stellt die schon genannte Thermosäule dar, deren Prinzip bekannt ist. Im wesentlichen besteht sie aus einer Reihe von hintereinander geschalteten Thermoelementen aus Eisen und Konstantan, Bi-Sn- und Bi-Sb-Legierungen u. ä. Kombinationen, deren Thermokraft relativ groß ist. Die bestrahlten Lötstellen müssen eine Auffangfläche haben, die möglichst gut absorbiert. Zu dem Zweck müssen sie geschwärzt werden. Nun ist gewöhnlicher Ruß für langwellige ultrarote Strahlung durchlässig, also nicht mehr „schwarz", man hat aber eine Reihe geeigneter Schwärzungsmittel gefunden, z. B. Ruß mit Natronwasserglas (RUBENS), Wismutschwarz (PFUND) u. a., die diesen Fehler weitgehend vermeiden. Durch geeignete Dimensionierung kann man dafür sorgen, daß die durch die Strahlung bewirkte Temperaturerhöhung möglichst rasch eintritt und möglichst wenig Verluste durch Wärmeleitung entstehen. Es sind eine große Zahl Thermosäulen konstruiert worden, die hier nicht einzeln aufgezählt werden sollen. Nur auf eine äußerst empfindliche und fast trägheitslos arbeitende Konstruktion soll hier hingewiesen werden, die C. MÜLLER, der durch die Herstellung äußerst dünner Metallfolien bekannt geworden ist, an der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt ausgeführt hat[1]. Er benutzt z. B. einen dünnen Nickelstreifen, dessen Dicke bis auf 0,0002 mm herabgesetzt werden konnte. Ein solcher Nickelstreifen wird zur Hälfte mit Kupfer, zur Hälfte mit Chrom überzogen, und durch Glühen bildet sich dann eine Legierung zwischen Nickel und den beiden anderen Metallen. Die Übergangsstelle der beiden Legierungen zeigt eine sehr hohe Thermokraft. Die äußerst geringe Dicke der Blättchen ermöglicht eine sehr schnelle Erwärmung durch auffallende Strahlung, so daß sie besonders für Registriermessungen und technische Zwecke geeignet ist. Um ihre Empfindlichkeit zu charakterisieren, sei angegeben, daß eines der MÜLLERschen Thermoelemente in Verbindung mit einem Galvanometer nach ZERNIKE (Empfindlichkeit $2{,}5 \cdot 10^{-9}$ Amp. pro Skt. bei 1 m Skalenabstand) bei Bestrahlung mit einer Hefnerkerze in 1 m Abstand pro Quadratmillimeter bestrahlter Fläche einen Galvanometerausschlag von etwa 170 mm lieferte. Trotz der hohen Empfindlichkeit ist die Einstelldauer außerordentlich kurz (0,35 sec).

Ein ebenfalls sehr häufig benutztes Meßinstrument ist das sog. Mikroradiometer, das besonders von RUBENS durchgebildet wurde. Es kann im wesentlichen als ein Drehspulgalvanometer bezeichnet werden, insofern als bei beiden eine Drahtwindung in einem konstanten Magnetfeld drehbar aufgehängt ist. Die Windung ist hier aber als Thermoelement ausgebildet, deren eine Lötstelle der Strahlung ausgesetzt wird. Dann entsteht ein Thermostrom, so daß die Windung im Magnetfeld abgelenkt wird. Der Ausschlag wird mit Spiegel und Skala abgelesen. Wenn man das Thermoelement aus unmagnetischem Material herstellt, hat das Mikroradiometer den Vorteil, gegen die häufigen magnetischen Störungen relativ unempfindlich zu sein. Es hat dagegen den Nachteil, an einen bestimmten Platz gebunden zu sein, während die Thermosäule ohne weiteres bewegt werden kann und auch sonst leichter zu handhaben ist. Die Empfindlichkeit hängt wie bei jedem Galvanometer hauptsächlich von der Feinheit des drehbaren Systems ab, jedoch wächst die Schwingungsdauer und damit die Einstellungsdauer bei hoher Empfindlichkeit stark an. Man könnte nun daran denken, die Empfindlichkeit von Mikroradiometern durch Wahl immer feinerer Systeme beliebig zu erhöhen. Dadurch verstärkt man jedoch im allgemeinen gerade eine Fehlerquelle, die

[1] M. BADGER u. C. H. CARTWRIGHT: Physical Rev. **33**, 693 (1929).

[2] J. KÜHNE: Zeitschr. Physik **84**, 722 (1933).

[1] C. MÜLLER: Naturwiss. **19**, 416 (1931).

die Erhöhung der Empfindlichkeit illusorisch macht. Wie jedes materielle System muß auch ein Galvanometer- bzw. Mikroradiometersystem infolge der unregelmäßigen Stöße der Moleküle bzw. infolge spontaner zufälliger Stromschwankungen eine BROWNsche Molekularbewegung ausführen, die um so stärker wird, je leichter das System ist. Damit wächst aber die Unsicherheit des einzelnen Ausschlages, so daß die große Empfindlichkeit des Instruments nicht ausgenutzt werden kann. Diese durch keinerlei Maßnahme zu beseitigende BROWNsche Bewegung setzt jedem Instrument grundsätzlich eine Brauchbarkeitsgrenze, worauf besonders CZERNY und ZERNIKE hingewiesen haben[1].

Ein Instrument ganz anderer Art von hoher Empfindlichkeit, dessen System aber verhältnismäßig schwer ist, das also eine geringe BROWNsche Bewegung hat, ist das von HETTNER neu konstruierte Radiometer[2], das auf dem Prinzip der CROOKESschen Lichtmühle beruht. Der eine Flügel eines drehbar aufgehängten Flügelsystems (Fig. 1) wird bestrahlt. Infolge des sog. Radiometereffekts wird das System abgelenkt: Die bestrahlte Seite des Flügels erwärmt sich nämlich mehr als die entgegengesetzte, dementsprechend stoßen die vor dem Flügel sich befindenden Moleküle heftiger als die auf der Rückseite[3]. Durch einen Kunstgriff, den HETTNER auf Grund theoretischer Überlegungen anwendet, erhöht er die Empfindlichkeit, ohne gezwungen zu sein, sehr leichte Flügelsysteme mit dem damit verbundenen Nachteil großer BROWNscher Bewegung verwenden zu müssen. Die Theorie zeigt nämlich, daß es nicht nur auf die Temperatur des Flügels allein ankommt, sondern hauptsächlich auf das Temperaturgefälle von der Mitte des Flügels zum Rand. HETTNER konzentriert daher die Strahlung durch einen kurzbrennweitigen Hohlspiegel stark auf die Mitte des Flügels. Außerdem wird dem Flügel eine Glimmer- bzw. Zaponlackmembran gegenübergestellt. Durch das Temperaturgefälle entsteht nämlich im umgebenden Gas eine Strömung in entgegengesetzter Richtung, also von den Rändern zur Mitte. Dort staut sich das Gas und drückt den Flügel von der Glimmerplatte ab (vgl. Fig. 2). Das Instrument arbeitet sehr zuverlässig und ist verhältnismäßig robust. Da der Radiometereffekt druckabhängig ist und ein Maximum bei einem Druck von etwa 0,1 mm Hg besitzt, muß dieser Druck möglichst gut eingehalten werden, was öfteres Auspumpen erfordert.

Fig. 1. Radiometerflügel.

Das HETTNERsche Radiometer hat den weiteren Vorteil, relativ unempfindlich gegen thermische Störungen zu sein, die im allgemeinen Ultrarotmessungen außerordentlich erschweren. Durch Witterungseinflüsse, aber auch schon durch das rasche Öffnen einer Tür, selbst in entfernten Teilen des Gebäudes, können nämlich infolge adiabatischer Luftdruckschwankungen störende Temperaturveränderungen auftreten. Nun sollte zwar eine allgemeine Temperaturerhöhung im Versuchsraum grundsätzlich keinen Einfluß auf den Ausschlag des Instruments besitzen, da sie ja auf

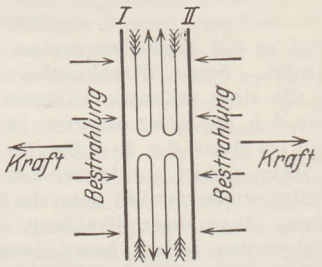


Fig. 2. Radiometer: Wirkungsweise der Bestrahlung.

bestrahlte und unbestrahlte Teile gleichmäßig einwirkt und es bei sämtlichen beschriebenen Apparaten nur auf Temperaturdifferenzen ankommt. Diesen Idealfall gleichmäßiger Einwirkung zeigt aber praktisch nur das HETTNERsche Radiometer, da beide Flügel, bestrahlter und unbestrahlter, völlig symmetrisch angeordnet sind, während alle anderen Instrumente mehr oder weniger hiervon abweichen, so daß man bei diesen oft erst umständliche Maßnahmen ergreifen muß (hermetische Abschließung von der Außenluft u. ä.), um genaue Messungen anstellen zu können.

In neuerer Zeit sind zur Vergrößerung der Empfindlichkeit von Galvanometern sog. „Relais" oder Verstärker konstruiert worden, die auch für Ultrarotmessungen nutzbar gemacht worden sind. Im Prinzip handelt es sich um folgendes.

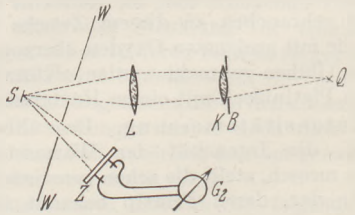


Fig. 3. Photoelektrisches Relais.

Die Strahlung fällt auf eine Thermosäule *1*, die mit einem verhältnismäßig wenig empfindlichen Galvanometer G_1 von möglichst stabiler Ruhelage verbunden ist. Der Ausschlag dieses Galvanometers wird nun nicht direkt abgelesen, was ja wegen seiner Kleinheit auch wenig genau wäre, sondern man bildet über den Galvanometerspiegel S von G_1 einen intensiv leuchtenden Spalt B o. ä. auf der Lötstelle eines zweiten Thermoelementes (Thermorelais nach BURGER-MOLL[1]) oder auf einer Photozelle (Fig. 3) (photo-

[1] F. ZERNIKE: Zeitschr. Physik **40**, 628 (1927). M. CZERNY: Ann. Physik **12**, 993 (1932). G. ISING: Ann. Physik **14**, 755 (1932).

[2] G. HETTNER: Zeitschr. Physik **47**, 499 (1927); vgl. auch diese Zeitschr. **42**, 22 (1929).

[3] Die CROOKESsche Lichtmühle beruht also nicht auf dem Strahlungsdruck, wie man oft hört; dieser ist viel zu schwach und überwiegt erst bei Hochvakuum den Radiometereffekt.

[1] W. J. H. MOLL u. H. C. BURGER: Zeitschr. Physik **34**, 109 (1925).

elektrisches Relais nach BERGMANN und MATOSSI[1]) ab und erzeugt dort einen Thermo- bzw. Photostrom, der in einem zweiten Galvanometer G_2 beobachtet wird. Bewegt sich der Spiegel des ersten Galvanometers infolge einer auf die Thermosäule I auffallenden Strahlung, dann wird das Bild des Spaltes B auf der zweiten Thermosäule verschoben, und der Strom im zweiten Kreis ändert sich; das zweite Galvanometer gibt infolgedessen einen Ausschlag, der bei geeigneter Wahl der experimentellen Daten ein Vielfaches des Primärausschlages erreichen kann. Natürlich ist diese Methode nicht auf die Verstärkung von Galvanometerausschlägen beschränkt, sondern gestattet allgemein, geringe Winkeldrehungen vergrößert sichtbar zu machen. Z. B. ist BARNES und MATOSSI eine 6500fache Winkelvergrößerung auf diese Weise gelungen. Will man aber speziell Galvanometerausschläge vergrößern, dann hat nur eine so hohe Verstärkung Sinn, bei der die mitverstärkte BROWNsche Bewegung noch nicht störend wirkt. Auch mit Hilfe der Verstärker ist also ein Überschreiten der durch die BROWNsche Bewegung gegebenen Grenze nicht möglich, nur kann man sie mit diesen oft auf bequemere Art erreichen; anstatt nämlich, wie es normalerweise notwendig ist, einen kleinen Ausschlag sehr genau abzulesen, gelingt es mit dem Relais, so große Ausschläge zu erhalten, daß man sie ohne Schwierigkeit ablesen kann, ohne an Sicherheit einzubüßen. Weitere Anwendungen des photoelektrischen Relais (Sichtbarmachung von Stimmgabelschwingungen u. a.) s. bei BERGMANN[2].

Zum Schluß der Ausführungen über die Empfänger ultraroter Strahlung wollen wir noch das Bolometer erwähnen, das nach dem Prinzip eines Widerstandsthermometers arbeitet, heute aber kaum noch benutzt wird. Im kurzwelligen Ultrarot hat dagegen die Photographie an Bedeutung gewonnen. Es ist heute gelungen, photographische Platten bis zu einer Wellenlänge von etwa 0,9 μ zu sensibilisieren. Diese Platten sind zum Teil auch schon im Handel zu haben. In Deutschland stellt Agfa solche Platten her, die nach Untersuchungen von HANLE und HAFT[1] bis etwa 1 μ empfindlich sind und auch im sichtbaren Gebiet nicht an Allgemeinempfindlichkeit wesentlich verloren haben, wie es sonst oft bei Sensibilisierung der Fall ist. Die Belichtungszeiten müssen aber immer noch sehr hoch gewählt werden, und zwar wird sie um so größer, je weiter die Sensibilisierung ins Ultrarot hereinreicht.

Vergleichend ist zu sagen, daß Thermosäule, Mikroradiometer und Radiometer in Empfindlichkeit und praktischer Brauchbarkeit nahezu gleichwertig sind. Als Illustration für die heute erreichbare Empfindlichkeit sei genannt, daß man noch Temperaturerhöhungen um etwa 10^{-7} ° C zuverlässig nachweisen kann.

c) Spektrale Zerlegung. Da das gebräuchliche Linsenmaterial nur für kleine Teile des ultraroten Spektrums durchlässig ist, verwendet man nach dem Vorgang von PASCHEN Spiegeloptik bei dem Bau von Spektrometern zur spektralen Zerlegung ultraroter Strahlung. Diese Spiegel haben gleichzeitig den Vorteil, achromatisch zu sein. Als dispergierendes System benutzt man Prismen oder Gitter. Die Prismen sind nur für kurze Wellen geeignet, da sie lange Wellen nicht mehr durchlassen. Gitter sind dagegen prinzipiell immer verwendbar und auch wegen ihrer hohen Dispersion vorteilhaft, aber die Gitterspektren sind im allgemeinen sehr lichtschwach. Das Prismenmaterial ist verschieden je nach dem Wellenlängenbereich: Quarz ist brauchbar bis 3 μ, Flußspat bis 9 μ, Steinsalz bis 14 μ, Sylvin bis 21 μ. Seit kurzem ist es der POHLschen Schule gelungen, KBr und KJ in brauchbarer Qualität synthetisch herzustellen; Prismen aus KBr und KJ sind bis 28 μ bzw. 31 μ brauchbar[2]. Die Dispersion der verschiedenen Substanzen nimmt in der soeben genannten Reihenfolge von Quarz zu KJ ab. Die obige Tabelle 1 gibt einen summarischen Überblick über diese Verhältnisse. Darin sind die Ausdehnungen der von 60°-Prismen aus den genannten Substanzen erzeugten Spektren in Winkelmaß angegeben.

Tabelle 1. Dispersion von 60°-Prismen.

Substanz	SiO_2	CaF_2		NaCl		KCl		KBr		KJ	
Wellenlängengebiet	1 bis 3,5 μ	1 bis 9 μ	4 bis 9 μ	1 bis 14 μ	8 bis 14 μ	1 bis 21 μ	13 bis 21 μ	1 bis 28 μ	18 bis 28 μ	1 bis 30 μ	20 bis 30 μ
Ausdehnung . . .	5°	8°	6°	6°	4°	9°	6°	9°	7°	9°	2°

Den normalen Strahlengang in einem Prismen-Spiegelspektrometer nach RUBENS zeigt die Fig. 4 (S_1, S_2 Spalte, H_1, H_2 Hohlspiegel, P Prisma). Die Spektrometerarme stehen fest, das Prisma mit dem Spiegel W wird gedreht. W ist ein Planspiegel (sog. WADSWORTH-Spiegel), dessen Ebene durch die Drehungsachse des Prismas geht und senkrecht zu dessen Symmetrieebene steht. Prisma und

[1] L. BERGMANN: Physik. Zeitschr. **32**, 688 (1931). F. MATOSSI: Physik. Zeitschr. **32**, 690 (1931). R. B. BARNES u. F. MATOSSI: Zeitschr. Physik **76**, 24 (1932). Weitere Verstärkungsmethoden (Resonanzradiometer): A. H. PFUND: Science **69**, 11 (1929). J. D. HARDY: Rev. scient. Instr. **1**, 429 (1930). F. A. FIRESTONE: Rev. scient. Instr. **3**, 163 (1932).

[2] L. BERGMANN: Zeitschr. techn. Physik **13**, 568 (1932).

[1] G. HAFT u. W. HANLE: Zeitschr. wiss. Photogr., Photophysik u. Photochem. **28**, 374 (1931).

[2] E. GUNDELACH: Zeitschr. Physik **66**, 775 (1930). K. KORTH: Zeitschr. Physik **84**, 677 (1933).

Spiegel bilden ein System konstanter Ablenkung, d. h. durch Drehung des Prismen-Spiegelsystems erhält man in der gleichen Richtung nacheinander verschiedene Wellenlängen. Die Spektrometerarme und damit der ganze Strahlengang außerhalb des Spektrometers können deshalb fest stehen bleiben, was bei der Verwendung von Mikroradiometern notwendig ist.

An Stelle von Prismen können auch Gitter als dispergierende Systeme verwandt werden. Ursprünglich benutzte RUBENS Drahtgitter, wobei

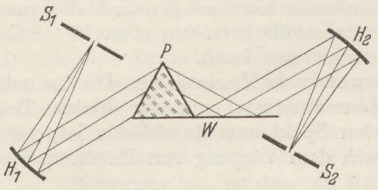


Fig. 4. Prismenspektrometer.

die Gitterkonstante durch den Drahtabstand gegeben wird. Solche Gitter mit einer Gitterkonstante von etwa 0,1 bis 0,8 mm sind im langwelligen Gebiet oberhalb 20 μ noch heute im Gebrauch; wegen der Überlagerung durch höhere Ordnungen kurzwelliger Strahlung wird hierbei immer eine Vorzerlegung zu Hilfe genommen, teils durch selektiv absorbierende Filter, teils mittels der noch zu besprechenden Reststrahlmethode. Im kurzwelligen Gebiet benutzt man meist auf Metall geritzte Reflexionsgitter. Dabei hat sich im Ultrarot ein besonderer Gittertyp, das Echelettegitter, als sehr brauchbar erwiesen (WOOD). Bei einem Echelettegitter haben die Gitterfurchen eine bestimmte regelmäßige Gestalt, wie sie etwa Fig. 5 im Profil zeigt. Solche regelmäßigen Profile können eben nur bei nicht zu kleiner Gitterkonstante hergestellt werden, so

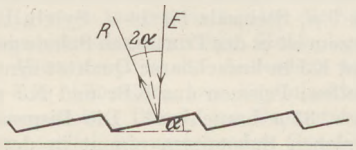


Fig. 5. Echelettegitter.

daß sie für sichtbares Licht nicht in Frage kommen. Diese Gitter haben, wie in der Figur angedeutet, die Eigenschaft, daß der größte Teil der Energie in der Richtung zu finden ist, in der die Strahlung an den Furchen regulär reflektiert wird. In den Spektralbereichen bzw. den Ordnungen, die in diese Richtung gebeugt werden, findet man nahezu alle Energie, während für die übrigen Ordnungen wenig Energie verbraucht wird, so daß der Nachteil der normalen Gitter, ihre große Lichtschwäche infolge Aufteilung der Energie in die verschiedenen Ordnungen, hier wegfällt. Im übrigen ist die Verwendungsweise der Echelettegitter dieselbe wie die der gewöhnlichen Gitter.

Bevor man mit Gittern vorteilhaft im langwelligen Gebiet arbeiten konnte, verschaffte sich RUBENS durch einen genialen Kunstgriff, die Reststrahlmethode (1897), den Zutritt zu diesem Gebiet. Der Grundgedanke der Methode ist folgender. Aus theoretischen Überlegungen, auf die wir noch zu sprechen kommen, wußte man, daß gewisse Salze im langwelligen Gebiet selektiv reflektieren müssen, d. h. ein gewisses engbegrenztes Spektralgebiet wird stark reflektiert, das übrige schwach. Läßt man die Strahlung eines Wärmestrahlers mit kontinuierlichem Spektrum an einer solchen Substanz reflektieren, dann wird im reflektierten Spektrum die Strahlung aus dem Bereich maximaler Reflexion nun prozentual stärker vertreten sein als im ursprünglichen Spektrum. Wiederholt man die Reflexion mehrmals — praktisch genügen 3 bis 5 Reflexionen —, dann wird schließlich als „Reststrahlung" im wesentlichen nur noch Strahlung aus dem Bereiche selektiver Reflexion vorhanden sein, man hat also nahezu monochromatische Strahlung. Schematisch soll dies in Fig. 6 erläutert werden. Dort ist das ursprüngliche Spektrum dargestellt; an der Stelle λ_0 reflektiert die benutzte Reststrahlensubstanz selektiv, das Reflexionsvermögen ist punktiert eingetragen. Nach einmaliger bzw. nach

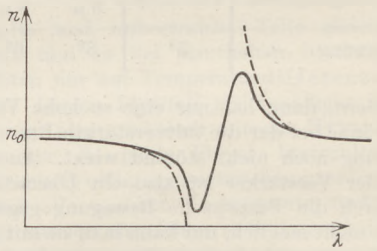


Fig. 6. Zur Reststrahlmethode.

zweimaliger Reflexion erhält man Kurven, die jedesmal durch Multiplikation der Ordinaten der vorhergehenden Kurve mit denen der punktierten hervorgehen. Die wachsende Selektivität wird sofort sichtbar. Durch geeignete Wahl der reflektierenden Substanzen gelang es RUBENS, eine große Zahl von Wellenlängen zu isolieren. Die Wellenlängen selbst bestimmte RUBENS mit einem Interferometer nach der Art eines PÉROT-FABRYschen Interferenzapparates. Wenn auch die Monochromasie nicht sehr groß war — die Reststrahlen umfaßten meist einen Bereich von einigen μ —, so genügte die Methode doch zur Erlangung wichtiger Erkenntnisse bezüglich der Eigenschaften der reflektierenden Substanzen. Noch heute benutzt man, wie schon oben erwähnt, Reststrahlanordnungen zur Vorzerlegung im langwelligen Gebiet. Tab. 2 gibt eine Auswahl von Wellenlängen einiger Reststrahlen an.

Ein weiteres Mittel zur Isolierung langwelliger Strahlung stellt die Quarzlinsenmethode dar. Sie beruht darauf, daß Quarz für lange Wellen größer als 60 μ einen sehr hohen Brechungsindex von etwa 2,1 hat, während für kurze Wellen n = etwa 1,5 ist[1]. Die Vereinigungsweite langwelliger

[1] Dazwischen liegt also mindestens eine Stelle anomaler Dispersion. Diese stehen zu den später zu behandelnden Eigenschwingungen in enger Beziehung.

Tabelle 2. Reststrahlen.

Substanz	SiO_2	CaF_2	NaCl	KCl	KBr	KJ	TlJ
Wellenlänge	20,75 μ	32,8 μ	52,0 μ	63,4 μ	82,6 μ	94,0 μ	152 μ
Ungefähre Breite des Reststrahlgebietes	2 μ	7,5 μ	10 μ	10 μ	12 μ	—	—

Strahlung ist daher weit kürzer als die für kurzwellige. Eine analoge Chromasie wurde auch schon vor Rubens von Lenard im Ultraviolett ausgenutzt. Im Ultrarot wird die Methode praktisch etwa in der Art der Fig. 7 durchgeführt. Bei A befindet sich die Lichtquelle, L_1 ist die Quarzlinse, F_1 eine Blende, die die Strahlung von der Mitte der Linse fernhält, F_2 eine Öffnung in einem Schirm. Der Strahlengang für kurzwellige Strahlung ist ausgezogen, der für ultrarote gestrichelt gezeichnet. M ist das Empfangsinstrument. Aus der Figur ist ersichtlich, daß die unerwünschte kurzwellige Strahlung bei F_2 abgesperrt wird. Zur noch besseren Aussonderung kann das Verfahren

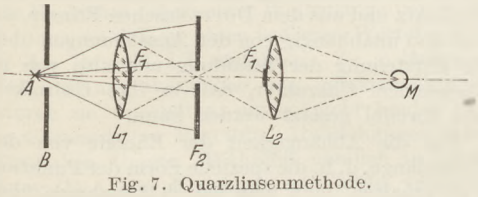


Fig. 7. Quarzlinsenmethode.

wiederholt werden. Benutzt man als Lichtquelle einen Auerstrumpf, dann erhält man Strahlung in einem Bereich von 80 bis 140 μ, mit einer Quecksilberlampe noch wesentlich längere Wellen bis etwa 300 μ. Durch geeignete Filter hält man kurzwellige Verunreinigungen fern. Z. B. läßt Pappe zwar die Quecksilberstrahlung durch, absorbiert aber kürzere Wellen; schwarzes dünnes Papier, wie es zum Einpacken photographischer Platten benutzt wird, ist schon für Wellenlängen um 100 μ zu etwa 30% durchlässig. Auch berußte Paraffinschichten verschiedener Dicke sind ein geeignetes Material, das für lange Wellen gut durchlässig ist und deshalb eventuell zum Verschluß von Meßinstrumenten dienen kann.

In großen Zügen sind hiermit die für das Ultrarot charakteristischen Untersuchungsmethoden gekennzeichnet. Auf die feinere Ausgestaltung brauchen wir nicht einzugehen. Die Lösung des Problems, einen gewünschten Wellenlängenbereich mit größtmöglicher Energie ohne Beimischung falscher Strahlung zu erzeugen, ist zumal für lange Wellen eine besondere Kunst, für die es kein allgemeines Rezept gibt. Geschickte Kombination von Selektivstrahlern, Durchlässigkeitsfiltern, Beugungsgittern, Reststrahlen führt zum Ziel. In neuerer Zeit ist diese Kunst besonders von Czerny[1] und seinen Mitarbeitern ausgebildet worden.

[1] Z. B. C. H. Cartwright u. M. Czerny: Zeitschr. Physik 85, 269 (1933). R. B. Barnes: Physical Rev. 39, 562 (1932).

2. Die Bedeutung der Wärmestrahlung für die Entwicklung der Quantentheorie. Bekanntlich stellte Planck im Jahre 1900 die Forderung auf, daß elektromagnetische Strahlung nur in „Energiequanten“ von endlicher Größe aufgenommen bzw. abgegeben werden kann. Damit wurde ein vollkommener Bruch mit den bis dahin gültigen klassischen Anschauungen über die Wechselwirkung zwischen der Materie und dem Äther bzw. dem elektromagnetischen Feld vollzogen. Diese Auffassung von der atomistischen Struktur der Energie hat besonders auf die Physik der Atome und Moleküle befruchtend gewirkt; gerade dadurch ist die Quantentheorie auch in weiteren Kreisen bekannt geworden. Ihr Ausgangspunkt lag aber nicht auf atomphysikalischem Gebiet; sie entwickelte sich vielmehr aus Versuchen über die Wärmestrahlung eines sog. schwarzen Körpers. Da Messungen im ultraroten Spektralgebiet hier entscheidend eingewirkt haben, wollen wir einen kurzen Überblick über die für unser Problem wichtigen Strahlungsgesetze und Experimente geben.

Die von irgendeinem festen glühenden Körper ausgesandte Energiemenge ist bekanntlich eine Funktion der Wellenlänge, und zwar ist diese funktionale Abhängigkeit, die Energieverteilung, für verschiedene Substanzen verschieden. Es gibt nun kein allgemeines Gesetz, das die Energieverteilung jedes beliebigen Körpers als Spezialfall in sich begriffe. Nur eine Beziehung des Emissionsvermögens E eines Körper zu seinem Absorptionsvermögen A [1] ist allgemein gültig und als Kirchhoffsches Gesetz bekannt. Es muß nämlich das Verhältnis $\frac{E}{A}$ für jede Wellenlänge eine vom Material unabhängige Konstante sein, die nur von der Temperatur abhängt. Definiert man nun als „schwarzen Körper“ einen Körper, dessen Absorptionsvermögen $A_s = 1$ ist, dann muß die Konstante $\frac{E}{A} = \frac{E_s}{A_s} = E_s$, gleich der Emission des schwarzen Körpers sein. Kennt man also diese als Funktion der Temperatur und der Wellenlänge, so kann man für jeden anderen Körper sein Emissionsvermögen berechnen, wenn dessen Absorption bekannt ist. Die Energieverteilung im Emissionsspektrum eines schwarzen Körpers oder kurz der

[1] E = emittierte Energie, A = Verhältnis von absorbierter zu auffallender Energie. A ist nicht zu verwechseln mit dem Extinktionsvermögen, das sich nur auf eindringende Strahlung bezieht. Metalle haben wegen starker Reflexion kleines Absorptionsvermögen, jedoch großes Extinktionsvermögen.

schwarzen Strahlung ist also von großer Wichtigkeit, so daß man sie schon früh experimentell zu bestimmen versuchte (PASCHEN 1892).

Die ausgezeichnete Stellung des schwarzen Körpers machte ihn auch theoretisch interessant. KIRCHHOFF erkannte nämlich, daß die Strahlung jedes Körpers, der sich mit seiner Umgebung im Strahlungsgleichgewicht befindet, d. h. der ebenso viel Strahlung empfängt wie er abgibt, als schwarz angesehen werden kann, ganz gleichgültig, aus welchem Material der Strahler besteht. Insbesondere stehen die Innenwände eines Hohlraumes

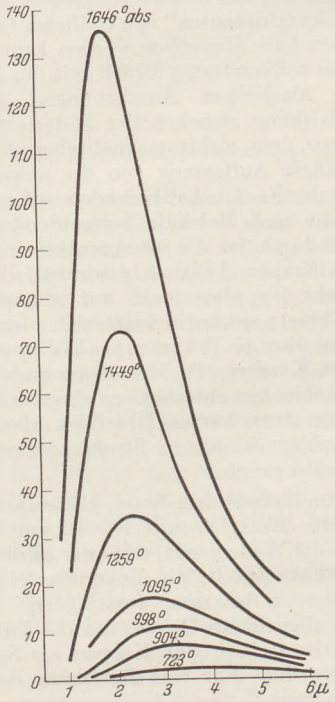


Fig. 8. Energieverteilung des schwarzen Körpers für verschiedene Temperaturen.

konstanter Temperatur in einem solchen Gleichgewichtszustand, strahlen also schwarz. Diese Erkenntnis haben LUMMER und KURLBAUM benutzt, einen vollkommen schwarzen Körper zu verwirklichen. Die Natur selbst liefert keine Substanz, die vollkommen schwarz wäre, deren Absorptionsvermögen also für alle Wellenlängen gleich 1 ist. Man bedenke nur, daß selbst tiefschwarzer Samt, der von der Mittagssonne bestrahlt wird, mehr Licht aussendet als weißes Papier, das sich am Spätnachmittag in einem mit zerstreutem Tageslicht beleuchteten Zimmer befindet.

Der schwarze Körper von LUMMER und KURLBAUM bestand aus einem Hohlraum mit einer kleinen Öffnung, aus der die schwarze Hohlraumstrahlung austreten konnte. Ein solcher Hohlkörper hat tatsächlich das Absorptionsvermögen 1; denn alle in die Öffnung einfallende Strahlung läuft sich bei geeigneter Gestaltung des Hohlraums im Inneren durch vielfache Reflexion tot.

Für die Hohlraumstrahlung gelten nun relativ einfache Gesetze. Die emittierte Energie ist allein eine Funktion der Wellenlänge λ und des Produktes λT aus Wellenlänge λ und Temperatur T, und zwar ist $E = \frac{c_1}{\lambda^5} F(\lambda T)$. Die Funktion F bleibt zunächst unbestimmt. Die Tatsache, daß F nur von λT abhängt, ist bekanntlich der Ausdruck für das sog. WIENsche Verschiebungsgesetz; man kann aus ihm eine spezielle Beziehung für die Wellenlänge des Energiemaximums ableiten; es muß nämlich $\lambda_{max} \cdot T = \text{const.}$ sein. Die Konstante hat den Wert 2880, wenn T in absoluten Graden, λ in μ angegeben wird. Für die laboratoriumsmäßig herstellbaren Temperaturen liegt also λ_{max} immer im Ultrarot und ist um so mehr nach dem Sichtbaren verschoben, je höher die Temperatur ist, eine Gesetzmäßigkeit, die, wie wohl bekannt ist, außerordentliche Bedeutung für die Lichttechnik gewonnen hat.

Die eben genannten Gesetze sind strenge Folgerungen aus allgemeingültigen klassischen Prinzipien der Thermodynamik, Energiesatz und Entropiesatz und aus dem DOPPLERschen Prinzip, sie sind also unabhängig von den Anschauungen über die Entstehung der Strahlung und also von so allgemeinem Charakter, daß in ihre Gültigkeit kein Zweifel gesetzt werden kann.

Um die Abhängigkeit der Energie von der Wellenlänge, d. h. die spezielle Form der Funktion F zu erhalten, muß man jedoch Annahmen über die Entstehung der Strahlung machen. Dazu genügt aber allein schon die klassische Hypothese, daß ein Strahler jeden beliebigen Energiebetrag emittieren kann. Spezielle Annahmen über den Mechanismus der Strahlung sind jedoch nicht notwendig. Aus der elektromagnetischen Lichttheorie folgt dann eindeutig und zwingend das RAYLEIGH-JEANSsche Strahlungsgesetz, welches verlangt, daß E der Temperatur proportional sei und umgekehrt proportional der 4. Potenz der Wellenlänge: $E = \frac{ckT}{\lambda^4}$ (k = BOLTZMANNsche Konstante). Daß dieses Gesetz nicht richtig sein kann, lehrt schon die tägliche Erfahrung; nach RAYLEIGH-JEANS soll ja die Energie immer größer werden, je kleiner die Wellenlänge ist. Eine einfache Rechnung lehrt aber, daß dann schon bei Zimmertemperatur die Körper unserer Umgebung alle hell leuchten müßten, was nicht der Fall ist. Dieses Versagen bezeichnet man als die Ultraviolettkatastrophe, da die Energie schließlich mit kürzerer Wellenlänge über alle Grenzen wächst. Auch das Laboratoriumsexperiment liefert für die Energieverhältnisse des schwarzen Körpers einen ganz anderen Verlauf, wie Fig. 8 schematisch zeigt. Nur für sehr lange Wellen oder entsprechend hohe Temperaturen (da es ja immer nur auf das Produkt λT ankommt) kann das RAYLEIGH-JEANSsche Gesetz die Versuchsergebnisse genau genug wiedergeben.

Später leitete WIEN unter speziellen Annahmen über den Strahlungsmechanismus ein Strahlungsgesetz ab, wobei er sich der Vorstellungen der

kinetischen Gastheorie bediente; dieses hatte folgende Form:

$$E = \frac{c_1}{\lambda^5} e^{-\frac{c_2}{\lambda T}} \qquad (1)$$

(c_1 und c_2 sind Konstanten).

Dieses vermeidet infolge des e-Faktors die Ultraviolettkatastrophe; sein Beweis ist aber nicht so zwingend, daß es von vornherein den Anspruch auf Allgemeingültigkeit erheben könnte. Wie aus Gleichung (1) hervorgeht, steht es, ebenso wie das RAYLEIGH-JEANSsche Gesetz, mit dem allgemeinen Verschiebungsgesetz im Einklang.

Wie stellt sich nun das Experiment zu diesem Gesetz? PASCHEN glaubte zunächst, durch sorgfältige Versuche über die Energieverteilung des schwarzen Körpers das WIENsche Gesetz bestätigt zu haben (1896). Ähnliche Versuche wurden kurz darauf auch von LUMMER und PRINGSHEIM ausgeführt (1899), wobei sie als Strahlungsquelle den schwarzen Hohlraum nach LUMMER und KURLBAUM benutzten, während PASCHEN nur weniger vollkommene Strahler verwenden konnte. Außerdem dehnten sie ihre Messungen weiter in das ultrarote Spektrum bis zu einer Wellenlänge von etwa 18 μ aus, so daß sie einen größeren Wertebereich für das Produkt λT umfaßten. Zu je längeren Wellen sie nun übergingen, bzw. je höhere Temperaturen sie anwandten, um so mehr fanden sie, im Gegensatz zu PASCHEN, Abweichungen vom WIENschen Gesetz. Während nämlich in Gleichung (1) c_2 eine Konstante sein sollte, variierte für ihre Messungen c_2 von 13510 bis 16510, wobei der erste Wert für 1,2 μ, der zweite für etwa 5 μ gilt. Andere Beobachter fanden $c_2 = 24000$ für 24 μ. Angesichts der Messungen PASCHENS und der anscheinenden Überzeugungskraft der theoretischen Ableitung von WIEN, glaubte man zunächst nicht an die Realität der experimentellen Ergebnisse von LUMMER und PRINGSHEIM. Trotzdem hielten sie ihre Behauptungen aufrecht, während sich schließlich die ursprünglichen Messungen PASCHENS infolge der Verwendung ungeeigneter Strahler als nicht stichhaltig erwiesen.

Die Beobachtungen von LUMMER und PRINGSHEIM waren für PLANCK der Anlaß, nach einem Strahlungsgesetz zu suchen, das im ganzen λT-Bereich die Versuchsergebnisse wiedergibt. Das Resultat seiner Bemühungen gipfelte in dem nach ihm genannten Strahlungsgesetz, das ursprünglich den Charakter einer Interpolationsformel trug, aber schon bald von PLANCK durch die Annahme der atomistischen Struktur der Energie eine Begründung erfuhr. Das Gesetz selbst lautet: $E = \frac{c_1}{\lambda^5} \frac{1}{e^{\frac{c_2}{\lambda T}} - 1}$. Es unterscheidet sich äußerlich von dem WIENschen Gesetz nur durch die Zahl (-1) im Nenner. Die Konstante c_2 erhielt aber nunmehr eine physikalische Bedeutung: Die Quantentheorie lieferte $c_2 = \frac{hc}{k}$, wo h die PLANCKsche Konstante, k die BOLTZMANNsche Konstante (Gaskonstante pro Atom) und c die Lichtgeschwindigkeit bedeutet. Im Grenzfall langer Wellen bzw. hoher Temperaturen, wenn $c_2 \ll \lambda T$, geht es in das RAYLEIGH-JEANSsche Gesetz über ($x = \frac{c_2}{\lambda T}$ ist dann $\ll 1$; man kann die e-Funktion in eine Potenzreihe nach x entwickeln und nach dem linearen Glied abbrechen). Im Grenzfall kleiner λT erhält man wieder das WIENsche Gesetz, da dann die Zahl 1 im Nenner vernachlässigt werden darf.

Die Aufstellung eines Strahlungsgesetzes mit einer Begründung, die von so weittragender Bedeutung war, mußte natürlich Anlaß zu weiteren systematischen Strahlungsmessungen werden. Gerade hier waren Messungen im Ultrarot von entscheidendem Wert. Die Grenze für die Gültigkeit des WIENschen Gesetzes liegt nämlich bei $\lambda T \approx 3000$, so daß Abweichungen von diesem erst bei größeren Werten von λT auftreten. Bei den normalerweise zur Verfügung stehenden Temperaturen bis zu 3000° und 4000° kann man aber so große λT-Werte nur bei langen Wellen erzielen.

RUBENS und KURLBAUM prüften daher das PLANCKsche Gesetz mit den Reststrahlen von Flußspat und Steinsalz (λT erreichte Werte bis zu 36000) und fanden, daß dieses Gesetz tatsächlich die Messungen am besten darstellt. Die genaueste und umfangreichste Untersuchung hierüber unternahmen RUBENS und MICHEL 1921[1], also kurz vor dem Tode RUBENS', da von NERNST und WULF Zweifel an der genauen Gültigkeit des PLANCKschen Gesetzes geäußert wurden. Für einige Wellenlängen, die teils mit Hilfe von Spektrometern (im Gebiet kurzer Wellenlängen), teils wieder mit der Reststrahlmethode isoliert wurden, wurde die Strahlungsenergie schwarzer Körper für verschiedene Temperaturen mit einem Mikroradiometer auf 1% genau gemessen. λT variierte dabei von etwa 2500 bis 100000, so daß also der ganze kritische Bereich zwischen den Gültigkeitsgebieten der Grenzgesetze von WIEN und RAYLEIGH-JEANS überstrichen war. Die Wellenlängen variierten von 4 μ bis 52 μ, die Temperaturen von 290° abs. bis 1720° abs. Das Ergebnis war völlige Übereinstimmung mit dem PLANCKschen Gesetz innerhalb der genannten Fehlergrenze von 1%.

Das PLANCKsche Strahlungsgesetz kann daher auf Grund der Strahlungsmessungen im Ultrarot als eines der am besten gesicherten Gesetze innerhalb der Physik angesehen werden.

3. Zusammenhang zwischen ultraroten und elektrischen Wellen. Nach der MAXWELLschen Theorie der elektromagnetischen Erscheinungen pflanzen sich elektromagnetische Störungen im Vakuum mit endlicher Geschwindigkeit fort; nach den Beobachtungen von KOHLRAUSCH und WEBER über das Verhältnis von elektrostatischen zu elektromagnetischen Einheiten stimmte sie mit der Lichtgeschwindigkeit überein. Im wesentlichen war es diese Erkenntnis, die dazu führte, das Licht nicht mehr als elastische Wellen im Äther anzusehen, sondern es als wesensgleich mit den elektromagnetischen Erscheinungen

[1] H. RUBENS u. G. MICHEL: Berl. Ber. 1921, S. 590.

aufzufassen. Die glänzende Bestätigung der elektromagnetischen Natur des Lichtes oder, wenn man will, der optischen Natur gewisser periodischer elektromagnetischer Erscheinungen durch die HERTZsche Entdeckung der elektrischen Wellen hat dieser Theorie zum Siege verholfen. Wenn nun auch festgestellt war, daß elektrische Wellen sich wie Licht verhalten, was Beugung, Brechung, Reflexion u. ä. betrifft, so blieb doch eine Reihe von Problemen übrig, die sich nicht ohne weiteres in den Rahmen der elektromagnetischen Theorie des Lichtes einfügen ließen. In mancher Hinsicht verhielt sich nämlich das Licht gegenüber materiellen Körpern qualitativ anders als elektrische Wellen. Zur Klärung dieses scheinbaren Widerspruches galt es, wenn möglich, einen kontinuierlichen Übergang zwischen elektrischen und optischen Wellen experimentell herzustellen. Auch hier war das ultrarote Spektralgebiet ausersehen,

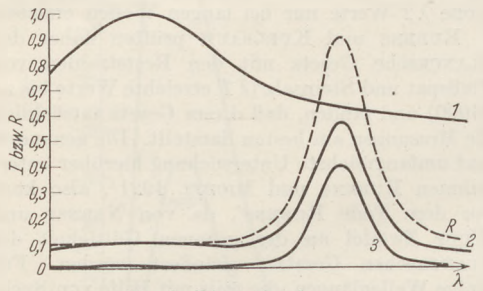


Fig. 9. Dispersionskurve.

wichtige Dienste zu leisten, da man mit wachsender Wellenlänge hoffen konnte, immer mehr dem Verhalten bei elektrischen Wellen nahezukommen. Wir wollen diesen Entwicklungsgang an zwei Problemstellungen darlegen; es handelt sich einerseits um die „MAXWELLsche Beziehung", anderseits um Beugungsversuche mit elektrischen und optischen Wellen. Da hierbei ebenso wie bei der schwarzen Strahlung ein relativ abgeschlossenes Forschungsgebiet in Frage kommt, können wir uns auch hier kurz fassen.

Die MAXWELLsche Theorie lehrt, daß die Fortpflanzungsgeschwindigkeit v elektromagnetischer Wellen in einem Isolator, dessen Dielektrizitätskonstante ε sei, durch die Gleichung $v = \frac{c}{\sqrt{\varepsilon}}$ (c = Lichtgeschwindigkeit im Vakuum) gegeben ist. Der Brechungsindex $n = \frac{c}{v}$ des Mediums hat also den Betrag $n = \sqrt{\varepsilon}$. Dies ist die sog. MAXWELLsche Beziehung, die eine rein optische Größe (n) auf eine elektrische zurückführt. BOLTZMANN hat sie zuerst experimentell an Gasen (Wasserstoff, Luft u. a.) geprüft und bestätigt gefunden. Sie war aber, wenigstens auf den ersten Anschein, nicht allgemein gültig. Wasser z. B. hat den Brechungsindex 1,3 und die DK 81, die MAXWELLsche Beziehung scheint also hier keineswegs erfüllt zu sein. Ähnlich war es bei anderen Substanzen. Nun zeigt schon eine einfache Überlegung, daß die MAXWELLsche Beziehung tatsächlich nicht richtig sein kann. ε ist eine Materialkonstante, die für elektrostatische Felder Bedeutung hat; n dagegen ist nach Ausweis des Experimentes eine Größe, die abhängig ist von der Wellenlänge (Dispersion!). Von der Dispersion gibt die einfache MAXWELLsche Theorie keine Rechenschaft. Das liegt bekanntlich daran, daß die Dispersion eine Folge der atomistischen Struktur der Materie ist. Die Partikelchen werden von der einfallenden Strahlung zu erzwungenen Schwingungen veranlaßt und beeinflussen dadurch die Strahlung in mehr oder weniger starkem Maße. Am stärksten dann, wenn die Strahlungsfrequenz mit einer der molekularen „Eigenfrequenzen" übereinstimmt, also wenn Resonanz herrscht. Dabei kann man in roher Annäherung sagen, daß die Resonanzstellen bei um so größeren Wellenlängen liegen, je größer die Masse der schwingenden Teilchen ist. Die MAXWELLsche Theorie ist nun aber eine reine Kontinuumstheorie, sieht daher von dem Einfluß der Atome prinzipiell ab und muß einen konstanten Brechungsindex fordern. Erst als die atomistischen Eigenschaften durch die Elektronentheorie (LORENTZ) in die MAXWELLsche Theorie eingebaut wurden, konnte die Dispersion theoretisch abgeleitet werden. Man erhält in der so erweiterten elektromagnetischen Lichttheorie Dispersionsformeln von folgendem Typus, falls der Einfachheit halber nur eine Eigenfrequenz angenommen wird:

$$n^2 = n_\infty^2 + \frac{M}{\lambda^2 - \lambda_0^2} \qquad (2)$$

Darin bedeuten λ_0 die Wellenlänge der Eigenfrequenz, M eine Konstante, n_∞ den Grenzwert des Brechungsindex für unendlich lange Wellen. Die Formel gilt streng nur in größerer Entfernung von der Eigenfrequenz, da an der Stelle der Eigenschwingung $n = \infty$ wird, eine Folge der vernachlässigten Absorption. Das Wesentliche ist aber schon an dieser Formel zu erkennen. In Fig. 9 ist der Verlauf von n als Funktion der Wellenlänge gezeichnet (gestrichelt ohne Berücksichtigung, ausgezogen mit Berücksichtigung der Absorption). In der Nähe von λ_0 haben wir anomale Dispersion: n wächst mit wachsender Wellenlänge. Ferner zeigt sich, daß n rechts von λ_0 sehr große Werte annimmt und allmählich einem Grenzwert zustrebt. Gerade diese Tatsache wurde bei der in 1. beschriebenen Quarzlinsenmethode ausgenutzt. Der Grenzwert, dem n zustrebt, ist nun derjenige Wert von n, der der MAXWELLschen Beziehung gehorchen muß; denn unendlich langen Wellen entsprechen elektrostatische Felder. Die MAXWELLsche Beziehung heißt also strenger $n_\infty^2 = \varepsilon$.

Wie kann man n_∞ experimentell mit optischen Methoden bestimmen? Die eine Methode besteht darin, Messungen der Dispersion im Sichtbaren und kurzwelligen Ultrarot anzustellen, sie durch eine Formel vom Typus (2) darzustellen und so aus den Messungen den Wert von n_∞ zu extrapolieren. Diese Methode ist relativ ungenau, denn kleine Unsicherheiten im Verlauf des Brechungsindex bewirken starke Änderungen der Konstanten der Dispersionsformel. Nur für wenige Substanzen liegen genügend genaue Dispersionsmessungen zur Bestimmung von n_∞ vor, und

zwar für CO, CO_2, NaCl und KCl. Das Ergebnis der Vergleichung zwischen n_∞ und ε zeigt die folgende Tabelle[1].

Tabelle 3. MAXWELLsche Beziehung.

	CO	CO_2	NaCl	KCl
n^2_∞	1,00066	1,000975	5,87	4,79
ε	1,000695	1,000948	5,82	4,75

Eine zuverlässigere Methode, die eine rechnerische Extrapolation vermeidet, besteht darin, das Reflexionsvermögen der betreffenden Körper für lange ultrarote Wellen zu bestimmen[2]. Nach FRESNEL ist das Reflexionsvermögen für durchlässige Substanzen $R = \left(\frac{n-1}{n+1}\right)^2$; dieser Wert muß sich für sehr lange Wellen dem Wert $\left(\frac{\sqrt{\varepsilon}-1}{\sqrt{\varepsilon}+1}\right)^2$ annähern. Bei den Messungen muß man natürlich bis zu so langen Wellen gehen, daß die Voraussetzungen der MAXWELLschen Theorie erfüllt sind, nämlich die, daß die atomistische Struktur vernachlässigt werden darf. Man kann also erst weit jenseits der Eigenfrequenzen des betreffenden Stoffes Übereinstimmung mit der Theorie erwarten. Fig. 10 gibt die Messungen des Reflexionsvermögens für einen großen Wellenlängenbereich bei einigen einfachen Kristallen wieder. Man sieht, daß nach langen Wellen zu, etwa jenseits von 100 μ, R für alle Stoffe einem Grenzwert zustrebt; dieser Grenzwert stimmt nahezu überein mit dem aus der MAXWELLschen Theorie berechneten Reflexionsvermögen für unendlich lange Wellen. Für einige ausgewählte Stoffe zeigt Tabelle 4 den Vergleich zwischen der aus R_{300} (Reflexionsvermögen für 300 μ) berechneten DK ε_{300} und der beobachteten DK.

Tabelle 4.

	Quarz		Fluß-spat	Stein-salz	Sylvin	Kalium-bromid	Kalium-jodid
	ord.	a. o. Strahl					
ε_{300}	4,4	4,7	6,8	6,1	4,8	5,1	5,4
ε	4,44	4,65	6,82	5,82	4,75	4,66	5,10

Wie man sieht, ist die Übereinstimmung so gut, wie man erwarten kann, wenn man bedenkt, daß ε_{300} immer noch größer als ε sein darf, besonders dann, wenn die Gebiete der Eigenschwingung sehr weit ins langwellige Gebiet hereinreichen. Im Gebiet der Eigenschwingungen selbst (in Fig. 10 zwischen 50 und 100 μ) hat R einen wesentlich anderen Verlauf. Es treten bei allen Stoffen sehr starke Maxima auf. Diese kommen dadurch zustande, daß in der Nähe der Eigenfrequenz eine starke Extinktion auftritt; in dem allgemeinen Ausdruck für das Reflexionsvermögen (unter Berücksichtigung der Absorption) $R = \frac{(n-1)^2 + n^2\varkappa^2}{(n+1)^2 + n^2\varkappa^2}$ wird also der Absorptionsindex $\varkappa$* sehr groß, so daß $(n-1)^2$ und $(n+1)^2$ gegen $n^2\varkappa^2$ zu vernachlässigen sind und R nahezu 100% erreicht.

Unter den rund sechzig Substanzen, die RUBENS untersucht hat, sind auch mehrere, für die ε_{300} noch weit von ε entfernt war; manchmal war sogar $\varepsilon_{300} < \varepsilon$ (z. B. H_2O: $\varepsilon_{300} = 5{,}2$, $\varepsilon = 81$). In diesen letzteren Fällen hat man bei noch längeren Wellen bzw. im Bereich der kürzesten elektrischen Wellen weitere Stellen anomaler Dispersion zu erwarten. Solche Stellen wurden auch für Wasser tatsächlich aufgefunden.

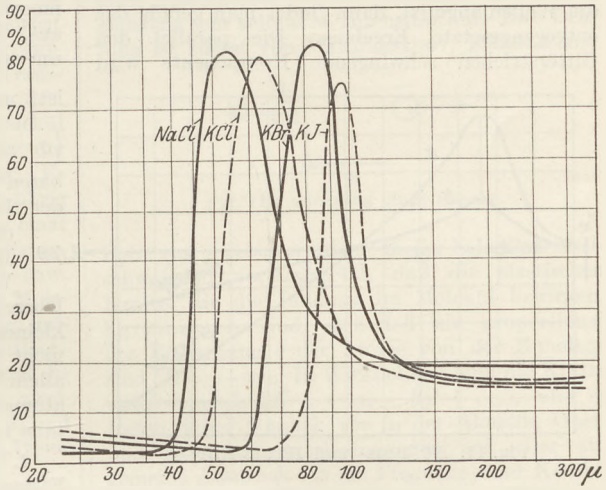


Fig. 10.
Reflexionsvermögen von Kristallen im langwelligen Ultrarot.

Die Beobachtungen von RUBENS im Ultrarot haben also gezeigt, daß bei vielen Stoffen schon für ultrarote Strahlen die Beziehungen der MAXWELLschen Theorie gültig sind und man einen kontinuierlichen Übergang vom optischen Gebiet, das von den Eigenfrequenzen der Moleküle beherrscht wird, zu dem elektrischen Gebiet hat, in dem die atomistische Struktur der Materie keine Rolle mehr spielt.

Der kontinuierliche Übergang zwischen Ultrarot und elektrischen Wellen sei noch an einer zweiten Erscheinung besprochen. Hier sei der HERTZsche Gitterversuch genannt. Dabei wird eine elektrische Welle, die von einem HERTZschen Erreger ausgesandt wird, durch ein Gitter

[1] T. WETTERBLAD: Diss. Upsala 1914. O. FUCHS: Zeitschr. Physik **46**, 519 (1928). O. FUCHS u. K. L. WOLF: Zeitschr. Physik **46**, 506 (1928).

[2] H. RUBENS u. TH. LIEBISCH: Berl. Ber. 1915, 1919 u. 1921.

* Definiert durch $J = J_0 e^{-\frac{4\pi n \varkappa}{\lambda} d}$. J_0 = eindringende Intensität, J die durchgelassene Intensität, d = Dicke der absorbierenden Schicht; die übrigen Größen haben die übliche Bedeutung.

aus Metallstäben geschickt. Die elektrische Welle ist polarisiert, der elektrische Vektor schwingt in der Richtung des Dipols. Stehen die Gitterstäbe senkrecht zu dem elektrischen Vektor der Strahlung, dann wird die gesamte Strahlung durchgelassen. Stehen sie dagegen parallel zum elektrischen Vektor, dann können sie von diesem zu Schwingungen angeregt werden; sie nehmen die einfallende Strahlungsenergie auf und absorbieren sie daher. Diese Erscheinung heißt „HERTZ-Effekt". Die Gitterkonstante war dabei klein gegen die Wellenlänge der elektrischen Wellen (λ etwa 60 cm, Gitterkonstante $a = 3$ cm). Macht man einen ähnlichen Versuch mit Lichtwellen und benutzt dabei die im Sichtbaren gebräuchlichen Beugungsgitter, deren Gitterkonstante größer als die Wellenlänge ist, dann findet man gerade das entgegengesetzte Ergebnis. Die parallel den Gitterstrichen schwingende Komponente wird

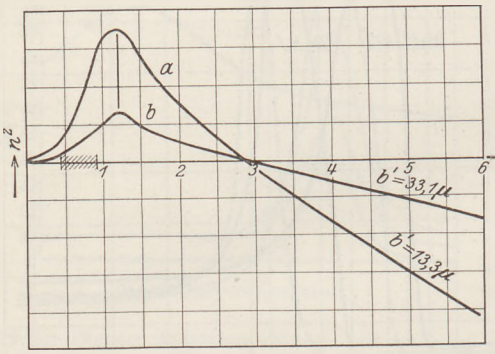


Fig. 11. DU BOIS- und HERTZ-Effekt.

durchgelassen, die andere überwiegend absorbiert (DU BOIS-Effekt). Auch hier suchte man nach einem Übergang zwischen den beiden Extremfällen. Dazu wurde für Metalldrahtgitter mit verschiedener Gitterkonstante mit ultraroten Wellenlängen zwischen 1 μ und 7 μ das Intensitätsverhältnis $\frac{J_{\parallel}}{J_{\perp}}$ der von dem Gitter hindurchgelassenen Komponenten, parallel und senkrecht zu den Gitterstrichen, beobachtet. DU BOIS und RUBENS fanden tatsächlich einen Übergang zwischen den beiden Effekten, wie er für einen typischen Fall in Fig. 11 dargestellt ist. Als Ordinate ist $\frac{J_{\parallel}}{J_{\perp}}$ aufgetragen, als Abszisse die Wellenlänge. Bei etwa 3 μ liegt der Inversionspunkt, bei dem der DU BOIS-Effekt in den HERTZ-Effekt übergeht. Die beiden Kurven beziehen sich auf zwei verschiedene Gitteröffnungen. Das Verhältnis der Wellenlängen des Inversionspunktes zu der des Maximums der Kurve ist nahezu unabhängig vom untersuchten Metall. Die Theorie dieser Effekte ist auf der Grundlage der MAXWELLschen Theorie von SCHAEFER u. a. bearbeitet worden[1]. Von ihren Ergebnissen sei hier nur genannt, daß die Theorie von der Tatsache der Inversion Rechenschaft abzulegen vermag und auch die Lage des Inversionspunktes größenordnungsmäßig wiedergibt. Die Wirkung des Gitters ist nur von dem Verhältnis $\frac{a}{\lambda}$ abhängig. Der scheinbare Widerspruch zwischen DU BOIS- und HERTZ-Effekt ist also nur die Folge extremer Werte dieses Verhältnisses: $\frac{a}{\lambda} \gg 1$ bzw. $\frac{a}{\lambda} \ll 1$.

Zum Schluß erwähnen wir noch eine Beziehung, die das Reflexionsvermögen von Metallen mit deren Leitfähigkeit in Verbindung bringt, die sog. HAGEN-RUBENSsche Beziehung. DRUDE hat sie aus der MAXWELLschen Theorie abgeleitet; HAGEN und RUBENS haben sie ohne Kenntnis dieser Ableitung aus Versuchen über das Reflexionsvermögen im Ultrarot entnommen. Sie sagt qualitativ aus, daß das Reflexionsvermögen eines Leiters um so größer sein muß, je höher sein Leitvermögen ist, und zwar ist genauer $1 - R = 0{,}365 \sqrt{\frac{\sigma}{\lambda}}$ (σ = spez. Widerstand in $\frac{\text{Ohm} \cdot \text{mm}^2}{\text{m}}$). Im sichtbaren Gebiet ist schon die qualitative Seite der Beziehung nicht erfüllt, indem keinesfalls die besten Leiter am meisten reflektieren. Für Wellenlängen oberhalb 5 μ haben aber die Versuche von HAGEN und RUBENS völlige Übereinstimmung mit der Theorie ergeben. Für kleinere Wellenlängen ist das optische Verhalten nicht mehr durch die freien Leitungselektronen allein bestimmt; es müssen auch hier wieder die atomaren Eigenschaften der verschiedenen Metalle in Betracht gezogen werden.

4. Ultrarotes Spektrum von Gasen und Flüssigkeiten; Bau der Moleküle. Nunmehr sollen Gebiete besprochen werden, auf denen die Forschung noch in voller Entwicklung ist. Es handelt sich zunächst um das ultrarote Spektrum von Gasen und Flüssigkeiten und dessen Beziehung zur Struktur der Moleküle und deren Bindungsverhältnissen. Die Ergebnisse der Untersuchungen, die besonders in letzter Zeit große Fortschritte erzielt haben, sind daher gleichermaßen für den Physiker und den Chemiker von Wichtigkeit.

Unsere Aufgabe soll sein, die Grundlagen der einzelnen Untersuchungsmethoden zu erläutern und insbesondere ihre Tragweite bei der Erforschung der Molekülstruktur darzulegen. Wichtige Einzelergebnisse werden an geeigneter Stelle eingegliedert.

Zunächst einige Vorbereitungen. Wir nehmen allgemein an, daß die Moleküle aus Atomen aufgebaut sind, die durch elastische Kräfte aneinander gebunden sind. Die Atome enthalten ihrerseits Elektronen um einen positiven Kern. Seit der Entdeckung des ZEEMAN-Effektes (Aufspaltung von Spektrallinien im Magnetfeld) weiß man, daß die sichtbaren Spektrallinien von den Elektronen der Atome herrühren. Wie DRUDE zuerst betont hat, ist die Emission im ultraroten Gebiet dagegen den Atomen im Molekül zuzuschreiben, die unter dem Einfluß der elastischen Kräfte Schwingungen um ihre Ruhelage

[1] CL. SCHAEFER u. F. REICHE: Ann. Physik **32**, 577 (1910) und **35**, 817 (1911). A. SPOHN: Physik. Zeitschr. **21**, 444, 469, 501, 518 (1920).

ausführen. Wegen der großen Masse der Atome gegenüber den Elektronen ist die von jenen ausgesandte Strahlung von niedrigerer Frequenz, also größerer Wellenlänge als die den Elektronen zugeordnete sichtbare Strahlung. Außer Schwingungen können die Moleküle Rotationen ausführen; diese Rotationsfrequenzen sind im allgemeinen noch langsamer als die der Schwingung, sie fallen in das langwellige Gebiet oberhalb 20 μ. Im allgemeinen Fall tritt eine Überlagerung von Rotation und Schwingung ein; wir wollen uns aber zunächst nur mit den reinen Schwingungen beschäftigen.

Wenn wir ein Molekül betrachten, das aus n punktförmig gedachten Atomen besteht, so hat ein solches Punktsystem $3n$ Freiheitsgrade, da jedes Atom in drei Richtungen unabhängig bewegt werden kann. Von diesen Freiheitsgraden entsprechen drei je einer gemeinsamen starren Translation aller Punkte, im allgemeinen weitere drei einer starren Rotation. Nur beim linearen Molekül sind nur zwei Rotationen vorhanden, da die Rotation um die Verbindungslinie wegfällt. Es bleiben also $(3n - 6)$ innere Freiheitsgrade übrig (beim linearen Molekül $3n - 5$)[1], welche je einer Schwingung der Atome gegeneinander entsprechen. Es gibt also höchstens $(3n - 6)$ bzw. $(3n - 5)$ „Eigenschwingungen" eines Moleküls. Wenn das Molekül gewisse Symmetrien aufweist, fallen einige Frequenzen zu „Mehrfachschwingungen" zusammen („Entartung"), und die Zahl $(3n - 6)$ wird unterschritten. Ein zweiatomiges Molekül speziell hat also $(6 - 5) = 1$ Eigenschwingung, die der Schwingung der Atome auf ihrer Verbindungslinie entspricht.

Die Eigenschwingungen machen sich experimentell dadurch bemerkbar, daß im allgemeinen ultrarote Strahlung von derselben Frequenz wie die Eigenfrequenz sehr stark absorbiert wird. Ist dies tatsächlich der Fall, so nennt man die betreffende Schwingung „aktiv". Es kommen aber Fälle vor, in denen auffallende Strahlung auch an den Stellen der Eigenfrequenzen nicht absorbiert wird. Solche Schwingungen bezeichnen wir als „inaktiv". Da ultrarote Strahlung elektromagnetischer Natur ist, kann sie nämlich nur dann Moleküle zu erzwungenen Schwingungen anregen, wenn in diesen elektrische Ladungen vorhanden sind, die durch das elektrische Feld der Strahlung gegeneinander verschoben werden können; also nur dann treten aktive Schwingungen auf, wenn das Molekül aus Ionen besteht, die mit elektrischen Ladungen verschiedenen Vorzeichens versehen sind. Nehmen wir speziell zweiatomige Moleküle an, so sind aktive Schwingungen, wie in Fig. 12 angedeutet ist, also nur bei sog. Dipolmolekülen möglich (z. B. H^+Cl^-), während bei unpolaren Molekeln wie H_2, O_2, N_2 durch die Strahlung keine Abstandsänderung der Atome eintritt, also keine Schwingung zustande kommt, so daß diese Gase im Ultrarot durchlässig sind[1]. Allgemein kann für alle mehratomigen Moleküle gesagt werden, daß aktive Schwingungen solche sind, bei denen der Schwerpunkt der positiven gegen den der negativen Ladungen verschoben wird, inaktive solche, bei denen die beiden Schwerpunkte ihren Abstand nicht ändern. Zur Erläuterung sei ein einfacher Fall herangezogen, der uns noch später genauer interessieren wird. In Fig. 14 ist ein dreiatomiges lineares Molekül (CO_2) mit seinen Schwingungsmöglichkeiten angegeben, die eine ist inaktiv, die anderen aktiv.

Untersucht man nun die Absorption eines Gases, dann findet man häufig sehr viel mehr Absorptionsstellen als der Höchstzahl entspricht; diese zusätzlichen Absorptionsstellen weisen aber meistens sehr schwache Intensität auf. Ihre Deutung ist zuerst von MANDERSLOOT, KEMBLE und

Fig. 12. Anregung eines Dipols.

HETTNER gegeben worden. Bisher haben wir stillschweigend vorausgesetzt, daß die elastischen Kräfte, die die Bindung im Molekül bewirken, harmonisch sind, d. h. daß sie proportional der Entfernung q der Atome von der Ruhelage sind ($K = -aq$). In Wirklichkeit sind die Kräfte unharmonisch ($K = -aq + bq^2 + \ldots$), und es treten daher, ähnlich wie in der Akustik, Ober- und Kombinationsschwingungen auf. Der allgemeine Ausdruck für die Frequenz einer Kombinationsschwingung lautet:

$$\nu = n_1\nu_1 + n_2\nu_2 + n_3\nu_3 + \ldots, \qquad (3)$$

wobei die ν_i die Frequenzen der Grundschwingungen bedeuten, die wir bisher allein betrachteten und n_1, n_2 usw. beliebige ganze Zahlen sind. Die Intensität der Kombinationsschwingungen ist um so geringer, je höher ihre „Ordnung", d. h. Σn_i, ist; denn um so mehr Eigenschwingungen müssen im allgemeinen dann gleichzeitig angeregt werden.

Die Untersuchung der Kombinationsschwingungen liefert u. a. ein Hilfsmittel, inaktive Eigenfrequenzen, die ja in Absorption nicht auftreten,

[1] Man kann auch anschaulich sagen: es gibt so viele innere Freiheitsgrade, wie man Verbindungslinien der Atome untereinander ziehen kann.

[1] Eine sehr schwache Absorption, die man vielleicht in flüssigen unpolaren Gasen finden könnte, kann möglicherweise so entstehen, daß in den Atomen Dipole dadurch induziert werden, daß die negative Elektronenhülle gegen den positiven Kern infolge der Einwirkung des Nachbaratoms verschoben wird (Fig. 13). Die Größe dieser Dipole hängt vom Abstand ab, wird sich also bei einer Schwingung periodisch ändern. Umgekehrt versetzt ein periodisches elektrisches Feld über den Umweg der induzierten Dipole das ganze Molekül in Schwingungen.

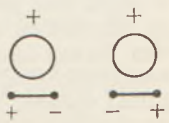


Fig. 13. Induzierte Dipole.

indirekt zu bestimmen. Denn inaktive Frequenzen können im allgemeinen mit aktiven aktive Kombinationsfrequenzen bilden. Man kann also mittels Gleichung (3) aus den beobachteten ν-Werten die inaktiven Frequenzen berechnen, wenn man die aktiven kennt, und die Zuordnung der Koeffizienten $n_1, n_2 \ldots$ richtig vorgenommen hat. Die Bestimmung von inaktiven Frequenzen ist zuerst auf diesem Weg bei den Karbonaten und der Kohlensäure gelungen[1].

Es gibt noch eine andere Möglichkeit, sowohl inaktive als auch aktive Frequenzen zu beobachten, die allerdings nicht eigentlich zur Ultrarotforschung gerechnet werden kann, nämlich den sog. RAMAN-Effekt[2]. Seine Beziehung zum ultraroten Spektrum ist aber so eng, daß wir ihn hier kurz besprechen müssen, um so mehr, als wir dauernd von den Resultaten des RAMAN-Effekts

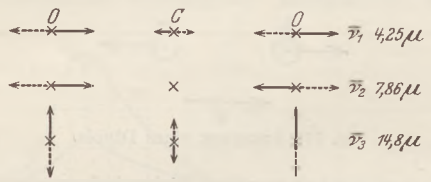


Fig. 14. Eigenschwingungen der Kohlensäure.

Gebrauch machen müssen. Kurz gesagt besteht der RAMAN-Effekt darin, daß monochromatisches sichtbares Licht durch den zu untersuchenden Körper geschickt wird. Man beobachtet die von ihm ausgehende seitliche Streustrahlung. Diese besteht überwiegend aus Licht von der gleichen Wellenlänge wie das eingestrahlte; daneben findet man bei spektraler Zerlegung weitere Linien (RAMAN-Linien), die gegen die ursprüngliche Linie verschoben sind. Es hat sich experimentell herausgestellt, daß die Frequenz ν_R der RAMAN-Linien gegeben ist durch

$$\nu_R = \nu - \nu_i, \qquad (4)$$

wo ν die eingestrahlte Frequenz bedeutet und ν_i eine ultrarote Eigenfrequenz des betreffenden Körpers ist. Theoretisch ist dies so zu verstehen, daß ein Teil der eingestrahlten Energie ($h\nu$) benutzt wird, die Eigenschwingung anzuregen und der Rest ($h\nu - h\nu_i$) als energieärmere, langwelligere Streustrahlung übrig bleibt.

Die Beobachtung der RAMAN-Linien liefert also ebenfalls die ultraroten Eigenfrequenzen ν_i; allerdings sind die Intensitätsverhältnisse hier ganz anders als im ultraroten Spektrum. Starke Ultrarotfrequenzen sind oft im RAMAN-Effekt nur schwach oder gar nicht zu beobachten, während im allgemeinen die inaktiven Frequenzen intensive RAMAN-Linien ergeben. Ober- und Kombinationsschwingungen findet man im RAMAN-Effekt äußerst selten. Ultrarot- und RAMAN-Spektrum ergänzen sich also gegenseitig auf das beste. Eine qualitative Deutung dieses Verhaltens ist zuerst SCHAEFER auf klassischer Grundlage gelungen. Die Gleichung (4) legt nämlich nahe, ν_R als Kombinationsschwingung zwischen ν und ν_i aufzufassen. Wie erwähnt, treten Kombinationsfrequenzen aber nur bei anharmonischer Bindung auf, wenn also mindestens quadratische Glieder im Kraftausdruck vorhanden sind. Wenn aber ein quadratisches Glied auftritt, sind die Schwingungen unsymmetrisch in dem Sinne, daß bei Umkehrung der Bewegung die Kraft sich der Größe nach ändert. Enthält die Potenzreihe für die Kraft nur ungerade Potenzen von q, dann ist die Schwingung symmetrisch, die Kraft ändert nur ihr Vorzeichen. Da nun die Koeffizienten b, c usw. der Potenzreihe, die die Intensität der Kombinationsfrequenzen bestimmen, mit wachsender Gliednummer stark abnehmen, sind die unsymmetrischen Schwingungen im RAMAN-Effekt intensiver als die symmetrischen[1]. Anderseits sind im allgemeinen gerade inaktive Eigenfrequenzen unsymmetrisch, da nach Fig. 14 in den beiden Umkehrpunkten der inaktiven Schwingung die Abstände der Atome und damit die elastischen Kräfte verschieden sind, während bei der aktiven Schwingung ν_3 die Abstände ungeändert bleiben; also muß in diesem Fall tatsächlich die inaktive Schwingung eine starke RAMAN-Linie ergeben. Wegen des Fehlens des quadratischen Gliedes ist ferner zu erwarten, daß bei symmetrischen Schwingungen deren Oktave im ultraroten Spektrum fehlt.

Die beschriebene Intensitätsregel hat sich als Hilfsmittel bei der Diskussion sehr bewährt, wenn sie auch inzwischen durch eine exaktere Fassung ersetzt werden konnte, deren Erläuterung hier zu weit führen würde.

Das soeben Besprochene liefert schon das Rüstzeug, um einige zunächst qualitative Folgerungen über die Struktur gewisser Moleküle zu ziehen. Betrachten wir z. B. wieder den Fall eines dreiatomigen linearen Moleküls vom Typus XY_2, so darf es höchstens $(3n - 5) = 4$ Grundschwingungen zeigen; drei davon sind in Fig. 14 gezeichnet, zwei sind aktiv, eine ist bei symmetrischen Molekülen (YXY) inaktiv. Die vierte Schwingung fällt mit der dritten zusammen, da diese entsprechend den zwei Möglichkeiten der Schwingung in der Papierebene und senkrecht dazu doppelt zählt. Diese Schwingung ist also entartet (Doppelschwingung). Ein nicht lineares dreiatomiges Molekül muß dagegen $(3n - 6) = 3$ Eigenschwingungen aufweisen, von denen alle drei aktiv sind (vgl. Fig. 15). Sämtliche Schwingungen finden in der Dreiecksebene statt. Die Winkel zwischen Schwingungsrichtung der Atome und den Verbindungslinien in der Gleichgewichtslage hängen von der Größe der schwingenden Massen ab.

[1] CL. SCHAEFER, F. MATOSSI u. C. BORMUTH: Zeitschr. Physik **39**, 648 (1926).

[2] Vgl. CL. SCHAEFER u. F. MATOSSI: Der RAMAN-Effekt. Bd. 20, Heft 6 der Fortschr. Chem., Physik u. physikal. Chem. 1930. K. W. F. KOHLRAUSCH: Der SMEKAL-RAMAN-Effekt. Berlin 1931.

[1] Die Bezeichnungen symmetrisch und unsymmetrisch beziehen sich hier auf die Kräfte, nicht auf die geometrische Form der Schwingungen, wo die Bezeichnung gerade umgekehrt lauten müßte.

Tatsächlich hat man bei CO_2 und CS_2 nur je zwei aktive Grundfrequenzen und eine inaktive beobachtet[1]. Diese beiden Molekeln sind daher linear und symmetrisch gebaut. Die Werte der Eigenfrequenzen und der entsprechenden Wellenlängen zeigt Tabelle 5.

Tabelle 5.
Eigenschwingungen von CO_2 und CS_2 [2].

	ν_1 (λ_1)	ν_2 (λ_2)	ν_3 (λ_3)
CO_2	2335 cm^{-1} (4,25 μ)	1275 cm^{-1} (7,86 μ)	673 cm^{-1} (14,9 μ)
CS_2	1523 cm^{-1} (6,57 μ)	655 cm^{-1} (15,3 μ)	397 cm^{-1} (25,2 μ)

Um eine Vorstellung von der Größenordnung der Intensität zu erhalten, sei angegeben, daß die aktiven Eigenschwingungen der Kohlensäure schon in der Kohlensäure der Zimmerluft bei etwa 2 m Schichtdicke fast zu 100% absorbiert werden; die inaktive fehlt naturgemäß im Ultrarot ganz, ist dagegen die einzige im RAMAN-Effekt gefundene Linie.

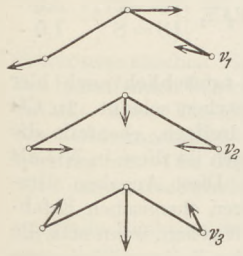


Fig. 15. Eigenschwingungen eines Dreiecksmoleküls.

Andere dreiatomige Moleküle haben dagegen drei aktive Schwingungen, sind daher dreieckig oder mindestens unsymmetrisch linear (YYX). Ersteres trifft bei H_2O, H_2S, SO_2 u. a. zu, letzteres bei N_2O. Wir kommen darauf noch zurück.

Weitere Aussagen über die Struktur dieser Moleküle können wir erst machen, wenn wir ihre Rotation näher betrachten; wohl ist es aber schon hier möglich, die Bindungskräfte genauer zu bestimmen, worüber in letzter Zeit einige interessante Ergebnisse erzielt wurden.

Aus der Integration der Schwingungsgleichung folgt im einfachsten Fall zweiatomiger Moleküle für die Frequenz ν, wenn man für das folgende in erster Näherung harmonische Bindung annimmt:

$$\nu = \sqrt{\frac{k}{\mu}}, \qquad (5)$$

wo k ein Maß für die Bindungskraft bedeutet und μ die sog. reduzierte Masse ist, die sich aus den Massen m_1 und m_2 der schwingenden Partikeln nach der Gleichung $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ berechnen läßt.

Bei mehratomigen Molekülen ist ν eine Funktion aller gegenseitigen Bindungskräfte k_i, der Massen m_i und evtl. der Winkel α_i, die die Verbindungslinien der Atome miteinander bilden. Spezialisieren wir zur Erläuterung auf dreiatomige Moleküle vom Typus XY_2, so gilt (vgl. Fig. 16) für die verschiedenen Eigenfrequenzen

$$\nu_i = f_i\,(k_1, k_2, m_1, m_2, \alpha), \qquad (5a)$$
$$i = 1, 2, 3.$$

Wir haben hier Zentralkräfte vorausgesetzt, also solche, die in Richtung der Verbindungslinien wirken. Dabei kann k_2 als klein gegenüber k_1 angesehen werden. Es ist nach BJERRUM bzw. MECKE formal auch möglich, statt der Kraft k_2 „Deformationskräfte" einzuführen, die einer Änderung des Winkels α entgegenwirken, was manchmal bequemere Rechnungen erlaubt. Jedoch ist prinzipiell die erste Formulierung vorzuziehen. Praktisch ist die Unterscheidung oft wenig von Bedeutung, da die Deformationskräfte ebenso wie k_2 klein gegenüber der Zentralkraft k_1 sind.

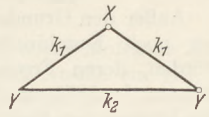


Fig. 16. Bindungen im Dreiecksmolekül.

Um aus den drei Formeln (5a) die Größen k_1, k_2 und α zu berechnen, muß man wissen, welchen Frequenzen ν_1 bis ν_3 man die beobachteten Absorptionsstellen zuordnen soll. Dafür gibt es verschiedene Kriterien. Die Grundschwingung erkennt man, wie schon erwähnt, an ihrer großen Intensität oder ihrem Auftreten im RAMAN-Effekt. Weitere Kriterien erläutern wir an einem Beispiel, das in letzter Zeit genauer erforscht ist, nämlich an SO_2[1]. Die theoretische Berechnung liefert drei Frequenzen (vgl. Fig. 15). ν_2 wird im Grenzfall des linearen Moleküls in die inaktive Schwingung übergehen, also auch im allgemeinen Fall nur wenig intensiv sein, dagegen im RAMAN-Effekt starke Intensität aufweisen. ν_1 und ν_3 haben dagegen große Ultrarotintensität. ν_3 geht im Grenzfall in ν_3 von Fig. 14 über, wird also auch bei SO_2 im RAMAN-Effekt besonders schwach sein; ν_1 wird eine RAMAN-Linie von mittlerer Intensität liefern. Ferner wird bei ν_3 das Molekül im wesentlichen nur auf Deformation beansprucht[2], die diese Schwingung erzeugende Bindungskraft d ist also klein, daher ebenso die zugehörige Frequenz, während ν_1 und ν_2 im wesentlichen durch k_1 bestimmt werden, also größere Werte annehmen.

[1] A. B. D. CASSIE u. C. R. BAILEY: Zeitschr. Physik **79**, 35 (1932). A. EUCKEN: Zeitschr. Physik **57**, 714 (1926). BAILEY u. CASSIE: Proc. roy. Soc. Lond. **132**, 236 (1931) u. **140**, 605 (1933). D. M. DENNISON und N. WRIGHT: Physic. Rev. **38**, 2077 (1931).

[2] Für ν sind die „Wellenzahlen" $\nu = \frac{1}{\lambda}$ eingesetzt, wobei λ in Zentimetern angegeben ist. Die Wellenlängen selbst sind in der Tabelle in μ angegeben.

[1] SO_2: BAILEY, CASSIE u. ANGUS: Proc. roy. Soc., Lond. **130**, 133 (1930). DICKINSON u. WEST: Physical Rev. **35**, 1126 (1930) (RAMAN-Effekt). DADIEU u. KOHLRAUSCH: Physik. Zeitschr. **33**, 165 (1932).

[2] Nach einer von MECKE eingeführten Bezeichnungsweise [vgl. R. MECKE: Zeitschr. Physik **64**, 173 (1930)] ist sie daher eine „Deformationsschwingung", während die übrigen „Valenzschwingungen" sind. Die schematische Einteilung in Deformations- und Valenzschwingungen läßt sich aber nicht allgemein durchführen, wenn sie auch in manchen Fällen wie hier als Anhaltspunkt brauchbar ist, besonders bei linearen Molekülen.

Experimentell sind im ultraroten Spektrum drei Frequenzen gefunden worden: 1369 cm^{-1} (stark), 1152 cm^{-1} (mittel), etwa 480 cm^{-1} (stark). Im RAMAN-Spektrum beobachtete man folgende Frequenzen: 1334 (mittel), 1145 (stark), 525 (schwach). Diese entsprechen den Ultrarotfrequenzen und werden als Grundfrequenzen angesehen. Die kleinste Frequenz 480 ist im Ultrarot nur ungenau bestimmt (zur spektralen Zerlegung diente die Reststrahlmethode), so daß der RAMAN-Wert 525 genauer ist. Die Zuordnung zu ν_1 bis ν_3 muß auf Grund der soeben entwickelten Kriterien wie folgt vorgenommen werden: $\nu_1 = 1334\ cm^{-1}$, $\nu_2 = 1145\ cm^{-1}$, $\nu_3 = 525\ cm^{-1}$. Andere in der Literatur vorgeschlagene Zuordnungen sind nicht mit den Resultaten der Ultrarotforschung und des RAMAN-Effektes gleichzeitig im Einklang. Aus diesen Frequenzen ergeben sich folgende Werte für die Kräfte und den Winkel α:

$$k_1 = 9{,}6 \cdot 10^5 \frac{dyn}{cm};\quad d = 1{,}6 \cdot 10^5 \frac{dyn}{cm};\quad \alpha = 120^0.$$

Außer den Grundschwingungen sind im Ultrarot noch Kombinationsschwingungen gefunden worden, deren Frequenzen die folgenden sind: 660 cm^{-1}; 1871 cm^{-1}; 2305 cm^{-1}; 2499 cm^{-1}. Sie können der Reihe nach den Kombinationen $\nu_1 - \nu_3$, $\nu_1 + \nu_3$, $2\nu_2$ und $\nu_1 + \nu_2$ zugeschrieben werden.

In ähnlicher Weise kann man für andere Moleküle vorgehen. Auf die Ergebnisse kommen wir in anderem Zusammenhang zurück.

Bei komplizierteren Molekülen, insbesondere bei organischen Substanzen ist eine so weitgehend theoretisch begründete Diskussion nicht mehr möglich; man ist vorläufig an die Auswertung von empirischen Regeln gebunden, die hauptsächlich von DADIEU und KOHLRAUSCH[1] im RAMAN-Effekt durchgeführt wurde, aber auch für das ultrarote Spektrum von Bedeutung ist. Es hat sich herausgestellt, daß zu jeder charakteristischen Bindung in organischen Molekülen (C — H, C = H, C ≡ H, C — C, C = C, C = O u. ä.) charakteristische Eigenfrequenzen gehören, so daß sich im wesentlichen das Spektrum eines organischen Moleküls additiv zusammensetzt aus dem der in ihm enthaltenen Bindungen. DADIEU und KOHLRAUSCH haben aus den Eigenfrequenzen der Bindungen nach der einfachen Formel (5) deren Bindungsstärken berechnet und finden das interessante Ergebnis, daß die Bindungskräfte für ein-, zwei- und dreiwertige Bindungen sich ungefähr wie 1 : 2 : 3 verhalten, wenn die an der Bindung teilnehmenden Atome aus C, O oder N bestehen (vgl. Tabelle 6).

Tabelle 6. Bindungskräfte in organischen Molekülen.

Bindung	$\nu\ (cm^{-1})$	$k \cdot 10^{-5}\left(\frac{dyn}{cm}\right)$
X — Y	etwa 1000	etwa 7
X = Y	„ 1600	„ 14
X ≡ Y	„ 2000 (Mittelwerte)	„ 20

[1] Vgl. Fußnote 2 auf S. 30.

Es fragt sich nun, ob man diese Gesetzmäßigkeit etwa auch in den anorganischen Molekülbindungen wiederfindet. Aus dem ultraroten Spektrum bzw. dem RAMAN-Effekt wurden dazu, soweit möglich, nach der strengen Methode nach Gleichung (5a) die Bindungskräfte für einige einfache Moleküle berechnet und in folgender Tabelle zusammengestellt[1].

Tabelle 7. Bindungskräfte in anorganischen Molekülen.

Molekül	Bindung	$k \cdot 10^{-5} \frac{dyn}{cm}$	Molekül	Bindung	$k \cdot 10^{-5} \frac{dyn}{cm}$
O_2	O = O	11,3	OCS	C = O	13,7
NO	N = O	15,7		C = S	8,5
CO	C ≡ O	18,8	OSO	S = O	9,6
N_2	N ≡ N	22,2	SCS	S = C	7,5
NNO	N = N	24	CCl_4	C — Cl	2,0
	N ≡ O	22	S_2Cl_2	S — Cl	0,3
OCO	C = O	14,8		S = S	1,0

Man sieht sofort, daß tatsächlich auch hier eine ähnliche Regel zu bestehen scheint. In CO und N_2 ist die Bindung dreifach, ebenfalls die NO-Bindung in N_2O; dagegen ist diese in NO als Doppelbindung anzusehen. Diese Angaben stimmen überein mit der neueren chemischen Erfahrung. Es würde aber zu weit gehen, wenn man die Regel erweitern würde auf den Fall von Bindungen an andere Atome als an C, O, N. Man darf also nicht, wie es von einigen Forschern geschehen ist, fälschlicherweise schließen, daß etwa in OCS oder CS_2 die CS-Bindung einfach wäre. Die Tabelle zeigt deutlich, daß die Kräfte kleiner werden, wenn man zu Atomen von höherer Ordnungszahl übergeht. Bei vorsichtiger Anwendung der gegebenen Regel ist jedoch hier ein einfacher aussichtsreicher Weg zur Erforschung der Bindungsverhältn sse gegeben.

Nachdem wir bisher nur die Grundschwingungen betrachtet haben, soll nun Näheres über das Auftreten der Kombinationsschwingungen berichtet werden. Bei einem komplizierten Spektrum ist es oft nicht einfach, die Zuordnung der beobachteten Absorptionsstellen zu einer formal möglichen Kombination vorzunehmen, wenn die Lage der Grundfrequenzen nicht sicher bekannt ist, und selbst dann bestehen oft Mehrdeutigkeiten, da zufällig einige Kombinationen nahezu gleiche Frequenzen ergeben können. Man suchte daher schon lange nach einer Regel, die es gestattete abzuschätzen, welche Kombinationen aktiv und welche inaktiv sind. Die Theorie gab hierüber nur selten Aussagen. Es war zwar klar, daß ebenso wie die inaktive Grundfrequenz $\nu_{inakt.}$ auch deren reine Oberschwingungen $n \cdot \nu_{inakt.}$ im Ultrarot verschwinden mußten, während im allgemeinen eine Kombination aus inaktiven und aktiven

[1] DADIEU u. KOHLRAUSCH: Physik. Zeitschr. **33**, 165 (1932). KOHLRAUSCH: Der SMEKAL-RAMAN-Effekt. MATOSSI u. ADERHOLD: Zeitschr. Physik **68**, 683 (1931) (S_2Cl_2).

Frequenzen aktiv sein konnte. Ferner durfte man annehmen, daß bei symmetrischer Kraftverteilung die Oktave der betreffenden Schwingung fehlen mußte. Tatsächlich zeigt der Versuch, daß z. B. für CO_2 die Oktave der symmetrischen Schwingung ν_3 im Spektrum nicht vorhanden ist. Eine vollständige Antwort auf die gestellte Frage konnte aber kürzlich Dennison[1] geben. Der Grundgedanke seiner Ableitung läßt sich kurz so kennzeichnen. In der Quantentheorie ist die Intensität einer Spektrallinie gegeben durch ein über den ganzen Raum erstrecktes Integral, das die

CSO-Molekül ist dies selbstverständlich, da die Regel nur für symmetrische Moleküle gilt. Für N_2O schließt man gerade aus dem Auftreten von $2\,\nu_1$ usw. die unsymmetrische Struktur NNO, wie sie schon oben angenommen wurde. Ein Widerspruch zur Theorie ist dagegen bei CO_2 vorhanden, wo $2\,\nu_1$ und $(\nu_1 + \nu_3)$ auftreten, obwohl aus früheren Überlegungen die symmetrische Struktur geschlossen werden mußte. Die Intensität dieser Kombinationen ist aber so schwach, daß die Diskrepanz keine wesentliche Bedeutung hat.

Tabelle 8. Kombinationsfrequenzen[1].

CS_2	ν_1 (ν_2) ν_3						$\nu_1+\nu_2$							$\nu_1-\nu_2$
CO_2	ν_1 (ν_2) ν_3	$2\nu_1$(!)			$3\nu_1$	$3\nu_3$	$\nu_1+\nu_2$	$\nu_1+\nu_3$(!)		$\nu_2+2\nu_2$			$\nu_1+3\nu_2$	$\nu_1-\nu_2$
CSO	ν_1 ν_2 ν_3	$2\nu_1$	$2\nu_2$				$\nu_1+\nu_2$			$\nu_2+2\nu_2$				$\nu_1-\nu_2$
N_2O	ν_1 ν_2 ν_3	$2\nu_1$	$2\nu_2$	$2\nu_3$			$\nu_1+\nu_2$	$\nu_1+\nu_3$	$\nu_2+\nu_3$	$\nu_2+2\nu_1$	$2\nu_1+\nu_3$	$2\nu_2+\nu_3$		

Schrödingerschen Eigenfunktionen für die bei der betreffenden Schwingung angeregten Zustände enthält. Diese Eigenfunktionen hängen u. a. von den Ordnungszahlen n_i der Kombinationsfrequenzen ab. Das Integral, also die Intensität, wird dann verschwinden, wenn der Integrand eine ungerade Funktion der Koordinaten ist $\left(\int_{-\infty}^{0}\right.$ hebt sich dann gegen $\int_{0}^{\infty}$ auf$\left.\right)$. Ob der Integrand aber gerade oder ungerade ist, ist im wesentlichen durch die n_i bestimmt. Man erhält also für die n_i gewisse Bedingungen, die in zwei Spezialfällen besonders einfache Form annehmen. Für dreiatomige lineare symmetrische Moleküle lautet sie nämlich wie folgt: Wie oben seien ν_1, ν_3 die aktiven, ν_2 die inaktive Grundschwingung; die Kombinationsfrequenzen sind gegeben durch $\nu = n_1\nu_1 + n_2\nu_2 + n_3\nu_3$. Dann verschwinden alle Kombinationsfrequenzen, für die $(n_1 + n_3)$ eine gerade Zahl einschließlich Null ist, während alle anderen aktiv sind. Daraus folgt zunächst übereinstimmend mit den älteren Anschauungen das Verschwinden aller Oberschwingungen der inaktiven Schwingung ν_2, da dann $(n_1 + n_3)$ Null ist, ferner z. B. auch $2\,\nu_3$. Es kommen aber noch einige Verbote dazu, da auch $2\,\nu_1$, $(\nu_1 + \nu_3)$ u. ä. Kombinationen fehlen müssen, während z. B. $(\nu_1 + \nu_2)$ aktiv ist. Die Vergleichung dieser Regel mit dem Versuch ist in Tabelle 8 durchgeführt. In ihr sind für verschiedene Moleküle, die aus anderen Gründen als linear angesehen werden, alle beobachteten Kombinationsfrequenzen aufgezählt. Bei CS_2, wo allerdings überhaupt nur wenige Absorptionsstellen beobachtet sind, ist keine beobachtete Kombination im Widerspruch zur Theorie. Bei CSO und N_2O treten dagegen $2\,\nu_1$ (CSO) bzw. $2\,\nu_1$, $2\,\nu_3$, $(\nu_1 + \nu_3)$ auf[2]; für das unsymmetrische

Dennison hat ferner für ebene Moleküle XY_3 Regeln abgeleitet, falls die Y-Atome ein gleichseitiges Dreieck bilden. Gase mit solchen Molekülen sind zwar nicht bekannt, wohl aber ist die CO_3-Gruppe der Karbonate ein Beispiel hierfür. Deren Schwingungen kennen wir aus Messungen von Schaefer, Matossi und Bormuth. Man kann zeigen, daß die Dennisonsche Regel bei den Karbonaten nicht stimmt; die verbotenen Kombinationen treten in nicht zu vernachlässigender Stärke auf. Dies ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß die CO_3-Gruppe kein gleichseitiges sondern nur ein gleichschenkliges Dreieck bildet, wie es auch durch andere Erfahrungen im ultraroten Spektrum (s. Nr. 5) gefordert wird[2].

Wir gehen nun dazu über, neben den reinen Schwingungen den Einfluß der Rotation der Moleküle zu berücksichtigen, zunächst für den Spezialfall zweiatomiger Moleküle.

Nach der Quantentheorie kann ein Molekül nicht mit jeder beliebigen Frequenz rotieren, sondern es existieren nur eine diskrete Anzahl von Rotationsfrequenzen ν_{rot}, die gegeben sind durch die Gleichung $\nu_{\mathrm{rot}} = \frac{j h}{4\pi^2 C}$. Darin bedeuten j die „Rotationsquantenzahl“, die die Werte 0, 1, 2 . . . . . annehmen kann, C das Trägheitsmoment der Molekel in bezug auf die Drehungsachse senkrecht zur Verbindungslinie der beiden Atome. Man findet entsprechend den verschiedenen Werten von j ein äquidistantes Spektrum von Rotationslinien im fernen Ultrarot ($\lambda > 20\ \mu$); der Abstand zweier Rotationslinien beträgt

$$\Delta\nu = \frac{h}{4\pi^2 C}. \qquad (6)$$

Aus dem gemessenen Abstand kann daher das Trägheitsmoment und aus diesem gemäß $C = \Sigma m r^2$

[1] D. M. Dennison: Rev. Mod. Physic. 3, 280 (1931).

[2] CSO: Bailey u. Cassie: Proc. roy. Soc. Lond. 135, 375 (1932). N_2O: Snow: Proc. roy. Soc. Lond. 128, 294 (1930). Plyler u. Barker: Physical Rev. 38, 1827 (1931). Bailey u. Cassie: Physical Rev. 39, 534 (1932).

[1] Die inaktiven Frequenzen sind eingeklammert.

[2] F. Matossi: Physik. Zeitschr. 34, 230 (1933).

der Abstand r der Atome berechnet werden. Die Intensität der Rotationslinien ist verschieden; denn da nach der MAXWELLschen Geschwindigkeitsverteilung die verschiedenen Rotationsgeschwindigkeiten nicht alle gleich häufig vorkommen, sondern sich um eine gewisse mittlere Geschwindigkeit gruppieren, werden wir im Experiment ein Maximum der Absorption an der Stelle der wahrscheinlichsten Rotationsgeschwindigkeit erhalten, während der rotationslose Zustand keine Linie liefert.

Messungen im reinen Rotationsspektrum sind für zweiatomige Gase hauptsächlich von CZERNY ausgeführt worden, der seine Ergebnisse zur Prüfung der Formel (6) und Berechnung von r benutzen konnte. Einige seiner Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Tabelle 9a gibt die Wellenlängen des Rotationsspektrums von HCl und Tabelle 9b die Moleküldaten einiger Moleküle[1].

groß genug ist, um aufgelöst werden zu können, was bei kleinem Trägheitsmoment, also besonders bei Wasserstoffverbindungen der Fall ist, können wir ebenso wie im reinen Rotationsspektrum das Trägheitsmoment nach Gleichung (6) berechnen.

Ist die Feinstruktur nicht aufgelöst, dann erhält man nur eine verwaschene Intensitätsverteilung mit je einem Maximum rechts und links von der Nullinie (sog. Doppelbande). Für den Abstand der beiden Maxima gilt

$$\Delta\nu_{\max} = \frac{1}{\pi}\sqrt{\frac{kT}{C}} \qquad (7)$$

(T = absolute Temperatur, k = BOLTZMANNsche Konstante), so daß auch aus diesem C berechnet werden kann; doch ist die Bestimmung von C aus der Feinstruktur aufgelöster Banden genauer. Nach dieser Formel (7) sind schon vor längerer Zeit Moleküldimensionen berechnet worden, wovon einige in Tabelle 10 verzeichnet sind.

Tabelle 9a. Rotationsspektrum von HCl.

$j =$	4	5	6	7	8	9	10	11
$\lambda =$	120	46,0	80,45	68,95	60,40	53,83	48,49	44,15 μ
$\nu =$	83,03	104,1	124,3	145,03	165,57	185,77	206,24	226,50 cm^{-1}

Tabelle 9b. Molekülradien.

	r		r
HF	$0{,}915 \cdot 10^{-8}$ cm	HBr	$1{,}410 \cdot 10^{-8}$ cm
HCl	1,273	HJ	1,605

Man ist nun zur Bestimmung der Molekülgrößen nicht allein auf das ferne Ultrarot angewiesen, denn gleichzeitig mit der Rotation kann die Schwingung mit der Frequenz ν_s, die im kurzwelligen Ultrarot liegt, stattfinden. Durch die

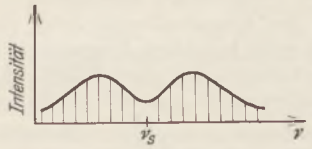


Fig. 17. Struktur einer Rotationsschwingungsbande (schematisch).

Rotation wird die Schwingungsfrequenz modifiziert, so daß die beobachteten Linien durch $\nu = (\nu_s \pm \nu_{rot})$ gegeben sind (Rotationsschwingungsspektrum). Das Resultat der Überlagerung der Rotation über die Schwingung gibt eine Feinstruktur des Schwingungsspektrums, die in der schematischen Fig. 17 angedeutet ist. Man erhält eine Bande mit positivem Zweig ($\nu_s + \nu_{rot}$) und negativem Zweig ($\nu_s - \nu_{rot}$). Die reine Schwingungsfrequenz ν_s, die „Null-Linie", fehlt im Spektrum, da der rotationslose Zustand ja nach der MAXWELLschen Geschwindigkeitsverteilung nicht vorhanden ist. Wenn der Abstand der Linien

[1] M. CZERNY: Zeitschr. Physik **34**, 227 (1925); **44**, 335 (1927); **45**, 476 (1927).

Tabelle 10.

	λ_1	λ_2	r
CO	4,6	4,73 μ	$1{,}14 \cdot 10^{-8}$cm
HCl	3,4	3,55	1,36
NO	5,25	5,41	1,04

Die besprochene Äquidistanz der Feinstrukturlinien gilt nur in erster Annäherung. Infolge der Wechselwirkung zwischen Rotation und Schwingung (Änderung des Abstandes infolge Zentrifugalkraft der Rotation, Änderung des Trägheitsmomentes infolge der Schwingung) und der anharmonischen Bindung müssen Korrektionen angebracht werden, auf die wir hier nicht eingehen.

Die Beobachtung der Feinstruktur ist auch für die Isotopenforschung von Bedeutung. ν_s und ν_{rot} hängen nämlich beide von den schwingenden Massen ab, und zwar macht sich deren Einfluß am stärksten bei ν_s bemerkbar. Wenn daher ein Gas aus einem Gemisch von zwei Isotopen besteht, (z. B. HCl aus HCl^{35} und HCl^{37}), so wird man eine Überlagerung der von beiden Isotopen herrührenden Spektren erhalten, wie sie tatsächlich bei HCl gefunden wurde (Fig. 18). Die Hauptmaxima stammen von dem Isotop HCl^{35}, das in größerer Menge vorhanden ist, während die Nebenmaxima HCl^{37} zuzuordnen sind[1]. Neuerdings glauben HETTNER und seine Mitarbeiter[2], auf gleiche Weise ein Isotop Cl^{39} gefunden zu haben, das in den ASTONschen Messungen nicht enthalten ist, doch

[1] J. D. HARDY und G. B. B. M. SUTHERLAND: Physical Rev. **41**, 471 (1932).

[2] G. HETTNER u. J. BÖHME: Zeitschr. Physik **72**, 95 (1931).

kann der Beweis noch nicht als gesichert gelten. In Fig. 18 sind die Stellen, an denen die Linien von HCl^{39} liegen müßten, durch Striche markiert. Es sind dort tatsächlich keine Linien zu beobachten. Dagegen hat man mit Erfolg nach einem Isotop des Wasserstoffes mit der Masse 2 gesucht, dessen Kern also aus zwei Protonen und einem Elektron bzw. Proton und Neutron besteht. Während der Frequenzunterschied in ν_S für Cl^{35} und Cl^{37} prozentual nur gering ist, da sich die Massen relativ wenig unterscheiden, verschiebt sich ν_S beim Übergang von H^1Cl zu H^2Cl um einen viel größeren Betrag, so daß die Eigenfrequenz für H^2Cl bei 4,8 μ, für H^1Cl aber bei 3,45 μ liegt. Da H^2 nur in geringer Menge vorkommt ($H^2 : H^1 = 1 : 35000$), mußte zum Nachweis in Absorption eine Schichtdicke von 7 m benutzt werden (HARDY, BARKER, DENNISON[1]).

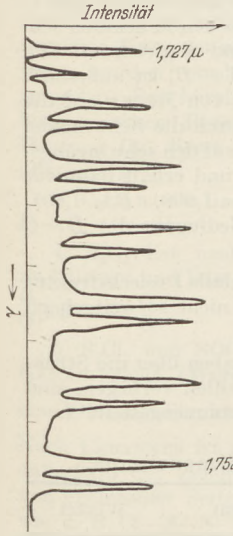


Fig. 18. Teil der Rotationsschwingungsbande von HCl bei 1,75 μ nach HARDY und SUTHERLAND.

Das Rotationsschwingungsspektrum mehratomiger Moleküle ist naturgemäß wesentlich komplizierter, da im allgemeinen drei verschiedene Trägheitsmomente vorkommen, die wir mit A, B, C bezeichnen wollen ($A < B < C$). Wenn speziell $C = B > A$ oder $C > B = A$ ist[2], sprechen wir von einem symmetrischen Kreisel. Davon ist das lineare n-atomige Molekül der Spezialfall, für den $A = 0$ wird. Zunächst sei der symmetrische Kreisel besprochen, der als Symmetrieachse die Achse des kleinsten bzw. größten Trägheitsmoments besitzt.

Wir unterscheiden hier zwei Typen von Schwingungen:

1. Die Schwingung findet parallel zur Symmetrieachse statt (z. B. ν_1, ν_2 der Kohlensäure). Die Schwingung kann allgemein — wie die Anschauung wohl unmittelbar zeigt — durch die Rotation nur dann beeinflußt werden, wenn diese um eine Achse stattfindet, die senkrecht zur Schwingungsrichtung liegt, so daß die Feinstruktur des Rotationsschwingungsspektrums also allein durch das Trägheitsmoment $C = B$ wie bei den zweiatomigen Molekülen gegeben ist (s. Fig. 19). Die Feinstruktur der positiven und negativen Zweige muß also völlig den in Fig. 17 für die zweiatomigen Moleküle angegebenen Verhältnissen entsprechen. Der einzige Unterschied besteht darin, daß jetzt die Nullinie nicht mehr verschwindet; denn selbst wenn die Rotationen um die C- oder B-Achse fehlen, so besteht für das Molekül immer noch die Möglichkeit, um die A-Achse zu rotieren, wodurch ν_S ja nicht beeinflußt wird, so daß also kein rotationsloser Zustand existiert. Nur wenn das Molekül linear ist, fällt wegen $A = 0$ auch diese Möglichkeit fort, und die Nullinie verschwindet wieder. Rotationsschwingungsbanden ohne Nullzweig sind nun bei den Molekülen CO_2, CS_2, COS, N_2O gefunden worden, die daher tatsächlich lineare Gestalt besitzen müssen. Aus früher angegebenen Gründen muß dann weiter gefolgert werden, daß CO_2, CS_2 symmetrisch, N_2O unsymmetrisch gebaut sind.

Für CO_2 liegen ältere Messungen von SCHAEFER und PHILIPPS sowie BARKER vor[1], in denen die Feinstruktur noch nicht aufgelöst werden konnte. Aus dem Doppelbandenabstand ergab sich nach

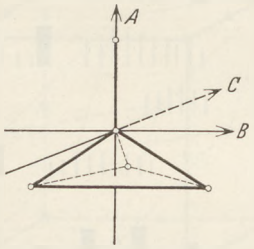


Fig. 19. Symmetrisches Kreiselmolekül.

Gleichung (7) das Trägheitsmoment $48{,}6 \cdot 10^{-40}$ g · cm², aus dem der Radius $0{,}97 \cdot 10^{-8}$ cm folgte. MARTIN, BARKER und ADEL[2] haben nunmehr aber auch mit sehr hoher Dispersion (Gitterspektrum, Verstärkermethode) die Feinstruktur aufzulösen vermocht. Ihre Messungen liefern sowohl aus den Feinstrukturabständen als auch nach Formel (7) jetzt ein Trägheitsmoment von $70{,}8 \cdot 10^{-40}$ g · cm², also $1{,}16 \cdot 10^{-8}$ cm für den Abstand $C - 0$, was mit dem Abstand in Kohlenmonoxyd gut übereinstimmen würde. Weshalb die früheren Messungen, deren Fehlergrenze ebenfalls sehr gering war, zu einem abweichenden Ergebnis führten, ist noch nicht aufgeklärt.

2. Die Schwingung findet senkrecht zur Symmetrieachse statt (z. B. ν_3 der Kohlensäure). Bei dieser Art von Schwingungen sind beide Trägheitsmomente A und C von Einfluß. Als Ergebnis erhält man zwei Feinstrukturabstände, die sich überlagern; der eine ist proportional $\frac{1}{C}$, der andere proportional $\frac{1}{A} - \frac{1}{C}$. Alle Banden haben Nullinien. Je nach dem Verhältnis dieser beiden Abstände erhält man mehr oder weniger komplizierte Strukturen. Fig. 20 zeigt das Resultat einer solchen Überlagerung für den Fall, daß $A \ll C$. Eine Reihe normaler Doppelbanden mit

[1] HARDY, BARKER u. DENNISON: Physical Rev. **42**, 279 (1932).

[2] Ohne Beschränkung der Allgemeinheit beziehen wir uns nur auf den ersten Fall.

[1] SCHAEFER u. PHILIPPS: Zeitschr. Physik **36**, 641 (1926). BARKER: Astrophysical Journ. **55**, 391 (1922).

[2] MARTIN u. BARKER: Physical Rev. **41**, 291 (1932). BARKER u. ADEL: Physical Rev. **44**, 185 (1933).

Nullzweig ist gegeneinander um den Abstand $\frac{1}{A} - \frac{1}{C}$ versetzt gezeichnet, und in der untersten Reihe sind alle Einzelbanden übereinander gelegt. Man findet als typische Struktur der Bande äquidistante starke Nullzweige, dazwischen ein wirres Durcheinander von Linien, das meist nicht aufgelöst werden kann.

Im allgemeinen treten bei einem mehratomigen Molekül beide Schwingungstypen auf; aus dem

Fig. 20. Überlagerung zweier Feinstrukturabstände.

Typus kann nach dem Vorhergehenden ohne weiteres auf die Schwingungsrichtung im Molekül geschlossen werden.

In neuerer Zeit ist es sogar gelungen, Oberschwingungen hoher Ordnung an der Grenze des sichtbaren Gebietes mit hoher Dispersion photographisch in ihre Rotationsfeinstruktur aufzulösen und zu analysieren. LUEG und HEDFELD[1]

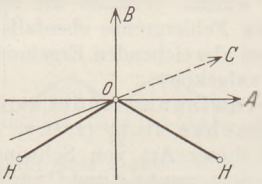


Fig. 21. Trägheitsachsen für H_2O.

haben auf diese Weise die Struktur des NH_3-Moleküls (gleichseitige Pyramide mit N an der Spitze) vollständig und mit großer Genauigkeit bestimmt (s. Tabelle 11).

Für den unsymmetrischen Kreisel ($A + B + C$) sind die Verhältnisse noch verwickelter. Eine vollständige Analyse ist hier nur bei H_2O gelungen, wo genaue photographische Aufnahmen kurzwelliger Kombinationsschwingungen aus jüngster Zeit vorliegen (MECKE[2]). Aus der Analyse der Feinstruktur konnten die Trägheitsmomente berechnet werden; ferner ergab sich eindeutig, daß drei aktive Grundfrequenzen [bei 6,3 μ (ν_3); 3,2 μ (ν_2); 2,7 μ (ν_1); vgl. Fig. 15] vorhanden sind, während man bisher nur zwei Grundfrequenzen für H_2O kannte. Für die drei Trägheitsmomente des schwingenden Moleküls ergibt sich im Mittel $A = 1{,}078 \cdot 10^{-40}$, $B = 1{,}969 \cdot 10^{-40}$, $C = 3{,}179 \cdot 10^{-40}$ g · cm². Die Achsen, auf die sich die Trägheitsmomente beziehen, sind in Fig. 21 angedeutet. Es sei hier auf die Tatsache hingewiesen, daß C nicht, wie es eigentlich bei ebenen Molekülen sein müßte, der Summe von A und B gleich ist. Die Differenz zwischen C und $(A - B)$ ist außerhalb der Fehlergrenze. Dies wird von MECKE auf die Deformation des Moleküls durch die Schwingung zurückgeführt. MECKE kann auf den schwingungslosen Zustand extrapolieren und erhält dann für die Trägheitsmomente: $A = 1{,}009$, $B = 1{,}901$, $C = 2{,}908 \cdot 10^{-40}$ g · cm². Die Bedingung $A + B = C$ ist hier erfüllt.

Für H_2S und SO_2, die ebenfalls Dreieckstruktur haben, ist die Analyse noch nicht so weitgehend wie bei H_2O durchgeführt.

Soweit zahlenmäßige Angaben über die Struktur von mehratomigen Molekülen vorliegen, sind sie in folgender Tabelle zusammengestellt[1]:

Tabelle 11. Moleküldimensionen.

Molekül	Abstände · 10^8 (cm)	Winkel
OCO	CO = 0,97 bzw. 1,16	linear
SCS	CS = 1,60	
SCO	CS = 1,1; CO = 1,96	
NNO	NN ≃ NO = 1.0	
HOH	OH = 0,97	$\alpha = 105^0$
HSH	SH = 1,43	$\alpha = 90^0$
OSO	SO = 2,24	$\alpha = 120^0$
NH_3	$h = 0{,}3$ NH = 1,04; HH = 1,72	$\sphericalangle (h, NH) = 73^0$

α Winkel an der Spitze des Dreiecks.
h Höhe der Pyramide.

Für andere Moleküle sind nur qualitative Angaben vorhanden. Die wichtigsten seien zum Schluß noch kurz aufgezählt.

1. CCl_4[2]. Das Molekül besitzt Tetraederform, C im Schwerpunkt. Ein reguläres Tetraeder hat vier Eigenfrequenzen, davon zwei aktiv, zwei inaktiv. Sie liegen für CCl_4 bei 42,02 μ (ν_1, inaktiv), 32,57 μ (ν_2, aktiv), 22,13 μ (ν_3, inaktiv), 13,07 μ und 12,64 μ (ν_4, aktiv). Die Schwingung ν_4 ist aufgespalten in zwei Komponenten, das CCl_4-Tetraeder kann daher in Wirklichkeit nicht regulär

[1] P. LUEG u. HEDFELD: Zeitschr. Physik **75**, 599 (1932).

[2] MECKE, BAUMANN u. FREUDENBERG: Zeitschr. Physik **81**, 313, 445, 465 (1933).

[1] SH_2: W. MISCHKE: Zeitschr. Physik **67**, 106 (1931). H. H. NIELSEN: Physical Rev. **37**, 727 (1931).

[2] CL. SCHAEFER u. R. KERN: Zeitschr. Physik **78**, 609 (1932). A. LANGSETH: Zeitschr. Physik **72**, 350 (1931).

sein, sondern muß eine gewisse Unsymmetrie besitzen, die von LANGSETH dem C-Atom selbst zugeschrieben wird. Von anderer Seite wird die Aufspaltung auf eine „zufällige Entartung" zurückgeführt, die infolge der Beziehung $\nu_4 = (\nu_2 + \nu_3)$ stattfindet. Doch ist diese Begründung nicht stichhaltig, da auch CBr_4 die Aufspaltung zeigt, ohne daß die genannte zufällige Beziehung gilt.

2. CH_4 ist nach allen Erfahrungen ein reguläres Tetraeder. Doch sind auch hier Schwierigkeiten der Deutung im Spektrum. Obwohl nämlich ein reguläres Tetraeder nur ein Trägheitsmoment aufweist, wurden verschiedene Feinstrukturabstände gefunden. Erst kürzlich ist auf Grund der Koppelung zwischen Rotation und Schwingung eine Deutung für dieses Verhalten versucht worden (TELLER[1]).

3. C_2H_2 ist ein lineares symmetrisches Molekül $H-C\equiv C-H$ [2].

4. N_2O_4 hat nach SUTHERLANDS Messungen im Ultrarot und RAMAN-Effekt folgende Struktur: O_2N-NO_2 [3].

5. S_2Cl_2 und $SOCl_2$: Aus Beobachtungen im RAMAN-Effekt (MATOSSI und ADERHOLD) folgt eine Y-förmige Struktur: $S=S<^{Cl}_{Cl}$ bzw. $O=S<^{Cl}_{Cl}$. Nach CABANNES ist das mittelere S-Atom etwas außerhalb der Zeichenebene. Andere zum Teil von chemischer Seite vorgeschlagene Strukturen, wie z. B. Cl—S—S—Cl, widersprechen der spektroskopischen Erfahrung. Y-förmigen Bau besitzt auch H_2CO (Formaldehyd): $O=C<^{H}_{H}$ [4].

6. Ozon (O_3) hat drei aktive Grundfrequenzen (528, 1033 und 1355 cm^{-1}). Genauere Untersuchungen lehren, daß mit den Beobachtungen nur die Struktur eines gleichschenkligen Dreiecks verträglich ist, wobei der Winkel an der Spitze kleiner als 60° sein muß [5].

Zusammenfassend sei noch einmal betont, daß zwar schon das Schwingungsspektrum qualitative Aussagen über die Gestalt der Moleküle ermöglicht, Quantitatives aber erst durch die Untersuchung der Rotationsstruktur der Spektren erhalten werden kann. In Zukunft wird gerade auf die mehratomigen Moleküle besonderes Gewicht gelegt werden; aus der Erforschung ihres ultraroten Spektrums kann man weitere, besonders für den Chemiker aufschlußreiche Erkenntnisse bezüglich Bau und Bindungsverhältnissen gewinnen. Auch andere Problemstellungen, auf die wir hier nicht eingehen konnten, lassen erkennen, daß Messungen im Ultrarot geeignet sind, anderen Forschungsgebieten Dienste zu leisten. Besonders zu erwähnen sind hier Untersuchungen über den Einfluß äußerer Umstände (Temperatur, Druck u. ä.) auf die Eigenschwingungen. Wasser ist hier z. B. ein dankbares Untersuchungsobjekt. Durch Zusatz von Salzen werden infolge Änderung der Polymerisations- und Hydratationsverhältnisse die Eigenfrequenzen in charakteristischer Weise beeinflußt. Die genauere Untersuchung dieser Probleme hat in jüngster Zeit eingesetzt[1]. Für die reine Physik sind insbesondere Beobachtungen über die Struktur und Intensität von Kombinationsschwingungen und deren quantitativer Vergleich mit den Forderungen der Quantentheorie von Wichtigkeit.

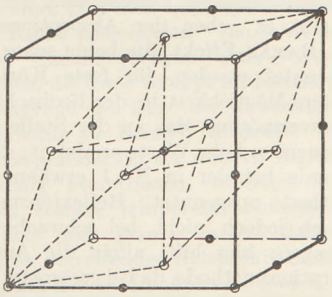


Fig. 22. NaCl-Gitter. Die gestrichelten Linien ergeben die „Basis"; sie ist die Gruppe kleinsten Volumens, aus deren periodischer Wiederholung das Gitter entsteht.

5. Das ultrarote Spektrum von Kristallen. Bei dem Spektrum der Gase hatten wir es mit den Eigenschaften freier Moleküle zu tun. Die Kristalle, die wir jetzt betrachten wollen, stellen in der Hinsicht eine wesentliche Komplikation dar, daß bei ihnen die einzelnen „Moleküle" nicht mehr unabhängig, sondern im Gegenteil so fest zusammengefügt sind, daß man den ganzen Kristall als ein Molekül mit ungeheuer viel Atomen aufzufassen hat. Ein Molekül mit einer so großen Anzahl von Atomen hat an sich eine ebenso ungeheure Anzahl von Eigenschwingungen, die bei ungeregeltem Aufbau dieses Riesenmoleküls alle voneinander verschieden sein müßten, also ein praktisch kontinuierliches Spektrum ergäben. In Wirklichkeit zeigt aber die Erforschung der Kristallstruktur mittels der Röntgenanalyse, daß die Atome bzw. Ionen des Kristalls die Punkte eines räumlichen Gitters, das eine mehr oder weniger große Symmetrie aufweist, besetzen. Nur diese Regelmäßigkeit des Aufbaues hat das Auftreten von diskreten Eigenschwingungen zur Folge, indem von den an sich vorhandenen Eigenschwingungen sehr viele so nahe zusammenfallen, daß nur eine geringe Anzahl beobachtbarer Eigenfrequenzen übrig bleibt. Betrachten wir speziell einen „zweiatomigen" Kristall vom Steinsalztyp, dessen Struktur in Fig. 22 dargestellt ist. Jede Ionenart

[1] E. TELLER u. L. TISZA: Physik. Zeitschr. **33**, 219 (1932).

[2] HEDFELD, CHILDS u. MECKE: Zeitschr. Physik **64**, 151 u. 162 (1930). LOCHTE-HOLTGREVEN u. EASTWOOD: Zeitschr. Physik **79**, 450 (1932).

[3] SUTHERLAND: Proc. roy. Soc. Lond. **141**, 342 (1933).

[4] PATTY u. NIELSEN: Physical Rev. **39**, 957 (1932).

[5] S. L. GERHARD: Physical Rev. **42**, 622 (1932).

[1] R. SUHRMANN: Zeitschr. Elektrochem. **38**, 627 (1932).

für sich bildet dabei ein flächenzentriertes kubisches Gitter. Beide Gitter ineinandergestellt ergeben die NaCl-Struktur. Ein solcher Kristall hat nur eine Eigenfrequenz, bei der das ganze Natriumgitter gegen das Chlorgitter schwingt, und die nur dann aktiv sein kann, wenn die Gitterpunkte tatsächlich von Ionen, nicht neutralen Atomen besetzt sind[1].

Für „mehratomige" (n-atomige) Gitter existieren entsprechend mehr Frequenzen, und zwar sind nach der BORNschen Gittertheorie im Höchstfall (3 n — 3) vorhanden, die bei hoher Symmetrie des Aufbaues teils inaktiv werden können, teils zu Doppel- und Dreifachschwingungen entarten können. Eine vollständige Untersuchung über die für jedes Kristallsystem möglichen Eigenfrequenzen hat BREster ausgeführt[2].

Zur experimentellen Beobachtung der Schwingungen gibt es neben der Absorptionsmethode und dem RAMAN-Effekt, die beide schon bei den Gasen benutzt wurden, für feste Körper noch eine weitere Möglichkeit in der Beobachtung des Reflexionsvermögens, das an der Stelle starker Eigenfrequenzen hohe Werte annimmt; diese Tatsache wurde bei der in Nr. 1 erwähnten Reststrahlmethode ausgenutzt. Reflexionsmessungen eignen sich jedoch nicht bei schwachen Eigenschwingungen; hier hilft allein die Anwendung der Absorptionsmethode, da bei geeigneter Schichtdicke auch schwache Absorption immer feststellbar ist. Die Maxima der Reflexion sind gegenüber der Lage der Eigenfrequenzen oft stark verschoben (bis zu etwa 10 μ), während das Minimum der Durchlässigkeit mit der Eigenfrequenz nahe übereinstimmt, so daß die Untersuchung in Absorption prinzipiell vorzuziehen ist. Im allgemeinen versagt jedoch die Absorptionsmethode gerade bei starken Eigenschwingungen, da man so dünne Schichten von einigen μ Dicke, wie sie hier erforderlich wären, kaum herstellen kann. CZERNY und seinen Mitarbeitern ist es kürzlich jedoch gelungen, teilweise durch Schaben, teilweise durch Aufdampfen auf durchlässige Zelluloidmembranen, von Alkalihalogeniden Schichtdicken bis herunter zu 1,35 μ zu erhalten. Sie konnten daher die Durchlässigkeit im ganzen Bereich der Eigenschwingung beobachten und so die Lage der Eigenfrequenz genau bestimmen. Solche dünnen Schichten geben allerdings im Ultrarot Interferenzeffekte, die Absorptionsstellen vortäuschen können; sie müssen rechnerisch berücksichtigt werden[3].

[1] Merkwürdigerweise ist auch bei unpolaren Kristallen wie Schwefel, Carborund (SiC) Absorption festgestellt worden, die bei SiC sogar äußerst intensiv ist; es fällt daher schwer, diese Absorption ganz auf induzierte Dipole (vgl. Anm. 1 auf S. 29, rechts) zurückzuführen. Eine völlige Aufklärung dieses Ergebnisses fehlt noch.

[2] C. J. BREster: Diss. Utrecht 1923.

[3] M. CZERNY: Zeitschr. Physik **65**, 600 (1930). BARNES u. CZERNY: Zeitschr. Physik **72**, 447 (1931) u. **75**, 723 (1932). CARTWRIGHT u. CZERNY: Zeitschr. Physik **85**, 269 (1933).

Einige Ergebnisse der Messungen CZERNYS und seiner Mitarbeiter sind in Tabelle 12 gleichzeitig mit den Wellenlängen der Reflexionsmaxima und den aus der BORNschen Gittertheorie folgenden Eigenwellenlängen zusammengestellt. Die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment ist ausgezeichnet. Auch aus Dispersionsmessungen folgen für die Eigenfrequenzen Werte, die mit den hier beobachteten im Einklang sind.

Tabelle 12. Eigenfrequenzen von Alkalihalogeniden.

	NaCl	KCl	KBr	KJ
$\lambda_{\text{refl.}}$	52,0 μ	63,4 μ	81,5 μ	94,0 μ
$\lambda_{\text{abs.}}$	61,1 μ	70,7 μ	88,3 μ	102,0 μ
$\lambda_{\text{theor.}}$	61,6 μ	74,5 μ	88,0 μ	108,3 μ

Außer an der Stelle der Eigenfrequenz zeigten sich hierbei noch weitere Absorptionsstellen, „Nebenmaxima", die um etwa 10 bis 20 μ nach kleineren Wellenlängen verschoben sind und nicht als Oberschwingungen gedeutet werden können. Diese Nebenmaxima sind kürzlich von BORN und BLACKMAN dem Einfluß der anharmonischen Bindung und der dadurch hervorgerufenen Koppelung der Eigenfrequenzen, die eine Art Aufspaltung bewirkt, zugeschrieben worden[1]. Soweit eine quantitative Vergleichung mit dem Versuch möglich war, scheint diese Deutung den Sachverhalt im wesentlichen zu treffen.

Im Anschluß an die Absorption der Alkalihalogenide sei eine Arbeit von CZERNY und SCHOTTKY erwähnt[2], in der darauf hingewiesen wird, daß auf Grund der Ultrarotmessungen auch für hochfrequente elektrische Wellen erhebliche Absorption in Isolatoren erwartet werden darf, deren Stärke mit wachsender Frequenz zunimmt. Diese Absorption kann für einen Teil der frequenzabhängigen sog. dielektrischen Verluste, die bei einem hochfrequenten Wechselstrom im Dielektrikum auftreten, verantwortlich gemacht werden. Der Energieverlust ist eben nichts anderes als die von den Eigenschwingungen herrührende Absorption.

An Steinsalz hat ferner BARNES einen interessanten Versuch angestellt[3]. Steinsalz wird durch kurzes Eintauchen in Wasser plastisch. Von verschiedenen Forschern wird diese Tatsache auf verschiedene Ursachen zurückgeführt. Russische Autoren deuten sie als die Wirkung eines Oberflächeneffektes des Wassers, welches Risse beseitigen soll. SMEKAL u. a. sehen sie als Volumeneffekt an: Das Wasser dringt in die „Locker-

[1] M. BORN u. M. BLACKMAN: Zeitschr. Physik **82**, 551 (1933).

[2] M. CZERNY u. W. SCHOTTKY: Zeitschr. Physik **78**, 220 (1932).

[3] BARNES: Physical Rev. **43**, 82 (1933) u. Naturwiss. **21**, 193 (1933).

stellen" des Gitters[1] ein und ändert damit dessen elastische Eigenschaften. BARNES untersucht nun die Absorption des Steinsalzes, nachdem es in Wasser eingetaucht worden war und die Oberflächen darauf abgespalten wurden, bei 3 μ, wo Wasser absorbiert, aber NaCl selbst durchlässig ist. Man findet tatsächlich für plastisches Steinsalz bei 3 μ Absorption, so daß Wasser im Innern des Kristalls vorhanden sein muß. Erhitzen auf 150° treibt das Wasser wieder aus und macht das Steinsalz spröde. Der Prozeß kann wiederholt werden. Dadurch scheint der Volumeneffekt eindeutig bewiesen zu sein.

Nach den Alkalihalogeniden ist Flußspat einer der einfachsten Kristalle, der nach BREESTER eine aktive Doppelschwingung und eine inaktive einfache Schwingung besitzen soll. Eindeutig bekannt ist bisher nur ein Reflexionsmaximum bei etwa 32 μ. Nach Messungen im Physikalischen Institut der Universität Breslau ist aus einer bei etwa 14 μ beobachteten Absorptionsstelle, die als Duodezime der aktiven Schwingung gedeutet werden kann, die Eigenschwingung bei etwa 42 μ anzunehmen; die Verschiebung zwischen Reflexionsmaximum und Eigenschwingung liegt danach etwa in derselben Größenordnung wie bei den Alkalihalogeniden. Bei der Untersuchung zeigte Flußspat u. a. das unerwartete Resultat, daß nach Erhitzen auf etwa 300° durch die Einwirkung der Kohlensäure und des Wasserdampfes der Luft eine feine Schicht von $CaCO_3$ auf der Oberfläche gebildet wurde, die zwar so dünn war, daß sie nicht merklich absorbieren konnte, sich aber durch ihr Reflexionsvermögen bemerkbar machte. Nach einer Überschlagsrechnung auf Grund der bekannten Absorption von Kalkspat kann sie daher höchstens 26 mμ, also etwa 10 Molekülschichten dick gewesen sein.

Die Betrachtung von mehratomigen Kristallen vereinfacht sich häufig dadurch, daß gewisse Atomkomplexe in der Weise zu einer Einheit zusammengefaßt sind, daß die Bindungskräfte innerhalb dieser Gruppe weitaus stärker sind als die Bindung der gesamten Gruppe an die Nachbarionen. Das typische Beispiel hierfür sind die Kristalle der Karbonate, Sulfate u. ä., wo z. B. die CO_3-Gruppe als negatives Ion eine solche Gruppe bildet und dem positiven metallischen Anion gegenübertritt.

Dies hat für die Systematik des ultraroten Spektrums eine wichtige Folge. Die große Anzahl der bei Kristallen überhaupt möglichen Eigenschwingungen kann dann praktisch in zwei Klassen eingeteilt werden: Zunächst betrachten wir solche Schwingungen, bei denen die CO_3-Gruppe — wir wollen sie im folgenden als Vertreter dieser Typen besprechen — als Ganzes gegen das Anion unter dem Einfluß der Bindungskräfte zwischen diesem und der CO_3-Gruppe schwingt. Wir bezeichnen sie als „äußere" Schwingungen. Wegen der großen Masse der Atomgruppen werden die Wellenlängen dieser Frequenzen im langwelligen Gebiet liegen. Ferner gibt es Eigenfrequenzen, bei denen die äußeren Bindungskräfte nicht beansprucht werden, sondern nur die inneren Bindungen der CO_3-Gruppe selbst; bei diesen „inneren" Eigenfrequenzen schwingen die einzelnen Partikel der Gruppe selbst gegeneinander, während ihr Schwerpunkt in Ruhe bleibt. Sie liegen hauptsächlich im kurzwelligen Gebiet. Die inneren Schwingungen verhalten sich so, als ob die CO_3-Gruppe ein freies Molekül wäre, da diese wegen der starken inneren Bindungen nahezu unabhängig von ihrer Umgebung sind und auch auf äußere Störungen (Temperaturerhöhung) kaum reagieren.

Welche Schwingungen innere und welche äußere sind, läßt sich im Experiment verhältnismäßig leicht entscheiden. Zunächst müssen die inneren Eigenfrequenzen einer Gruppe allen Kristallen, die diese Gruppe enthalten, gemeinsam sein, während die Lage der äußeren Frequenzen von Kristall zu Kristall wechselt. Ferner darf Temperaturänderung die inneren Eigenfrequenzen nur wenig beeinflussen, während äußere Frequenzen stärker temperaturabhängig sind. Sodann aber muß man erwarten, daß nach Auflösung des betreffenden Kristalls in einem Lösungsmittel, bei der ja die Anionen und Kationen getrennt werden, zwar die äußeren Frequenzen im Spektrum verschwinden, während die inneren Schwingungen weiter vorhanden sind, da die Gruppe als solche bei der Lösung erhalten bleibt. Praktisch wird meist das zuerst genannte Kriterium benutzt.

Die äußeren Schwingungen interessieren uns hier nur wenig. Da sie in dem schwer zugänglichen langwelligen Ultrarot liegen, sind sie bisher nur sehr selten systematisch bearbeitet worden (RUBENS und LIEBISCH[1]). Dagegen existieren eine große Zahl von Untersuchungen über innere Schwingungen, die besonders von SCHAEFER und seinen Mitarbeitern bearbeitet wurden[2]. Wir werden im wesentlichen hier nur typische Ergebnisse bei den Karbonaten (Vertreter der XY_3-Gruppe) und den Sulfaten (XY_4-Gruppe) besprechen. Diese Kristalle sind am besten erforscht; andere Klassen verhalten sich im Prinzip genau ebenso.

Die CO_3-Gruppe ist nach den Ergebnissen der Röntgenanalyse ein gleichseitiges ebenes Dreieck mit C im Schwerpunkt. Ein solches Punktsystem besitzt theoretisch vier Eigenschwingungen, wovon eine (ν_0) inaktiv ist. Bei dieser

[1] An den Lockerstellen weicht das Gitter des „realen Kristalls" von der mathematisch idealen Gitterstruktur mehr oder weniger ab. Auf die Art der Abweichung brauchen wir nicht einzugehen.

[1] RUBENS u. LIEBISCH: Berl. Ber. 1919 u. 1921.

[2] CL. SCHAEFER u. M. SCHUBERT: Ann. Physik **50**, 283 (1916) (Karbonate, Sulfate); Ann. Physik **55**, 577 (1918) (Nitrate); Zeitschr. Physik **7**, 309 (1921) (Bromate usw.). SCHAEFER, MATOSSI u. BORMUTH: Zeitschr. Physik **39**, 648 (1926) (Karbonate in Absorption). SCHAEFER, MATOSSI u. ADERHOLD: Zeitschr. Physik **65**, 289 (1930) (RAMAN-Effekt).

schwingen die O-Atome radial auf den Verbindungslinien zum C-Atom im gleichen Rhythmus hin und her (Pulsation). Zwei aktive Eigenschwingungen (ν_1 und ν_2) erfolgen in der Dreiecksebene, es sind Doppelschwingungen. Die vierte Schwingung, ν_3, ist eine einfache Schwingung. Bei ihr schwingt das C-Atom senkrecht zur Dreiecksebene, die O-Atome nach dem Schwerpunktssatz ebenfalls, aber in entgegengesetzter Richtung. Während es bei den mehratomigen Gasen umständlicher Diskussionen bedurfte, um die Zuordnung der beobachteten Schwingungen zu den theoretisch möglichen festzulegen, ist dies bei Kristallen im allgemeinen einfacher. Die Moleküle sind ja im Kristall fest eingebaut, so daß ihre

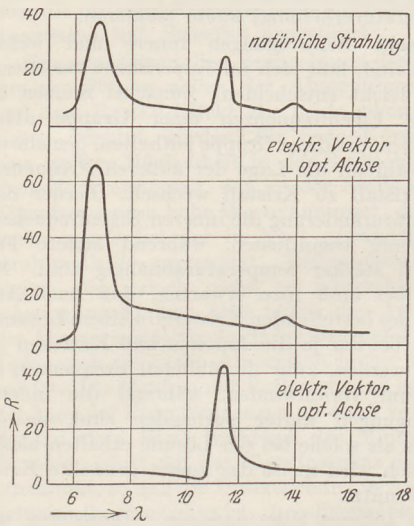


Fig. 23. Reflexionsspektrum von Eisenspat.

Orientierung im Raum konstant bleibt. Speziell bei optisch einachsigen Karbonaten liegen alle Dreiecke senkrecht zur optischen Achse des Kristalls. Bestrahlt man daher mit polarisierter Strahlung[1], dann kann die Schwingung ν_3 nur dann absorbierend wirken, wenn der elektrische Vektor parallel zur optischen Achse schwingt (außerordentlicher Strahl), während ν_1 und ν_2 nur im Spektrum des ordentlichen Strahls, der senkrecht zur Achse schwingt, erscheinen dürfen. Fig. 23 zeigt das Ergebnis der Reflexionsmessungen von SCHAEFER und SCHUBERT an Eisenspat in polarisierter und unpolarisierter Strahlung, aus denen deutlich hervorgeht, daß das Maximum bei 11 μ der Schwingung ν_3, die bei 7 μ und 14 μ den Schwingungen ν_1 bzw. ν_2 zuzuordnen sind. Wir haben hier also die im Sichtbaren verhältnismäßig seltene Erscheinung des „Dichroismus" (verschiedene Farben für verschiedene Richtungen des Strahls im Kristall) deutlich vor uns. Die inaktive Grundschwingung wurde zuerst aus den im Absorptionsspektrum erscheinenden Kombinationsschwingungen berechnet. Sie liegt im Mittel bei etwa 9,5 μ; dieser Wert wurde für die Karbonate auch im RAMAN-Effekt erhalten. Fig. 24 gibt die Reflexionsmessungen an einigen Karbonaten in unpolarisierter Strahlung wieder. Die Gleichartigkeit der Spektren fällt sofort auf, wie es bei inneren Schwingungen zu erwarten war.

Ähnliche Spektren erhält man bei Nitraten, Chloraten und ähnlichen Salzen. Die Werte der

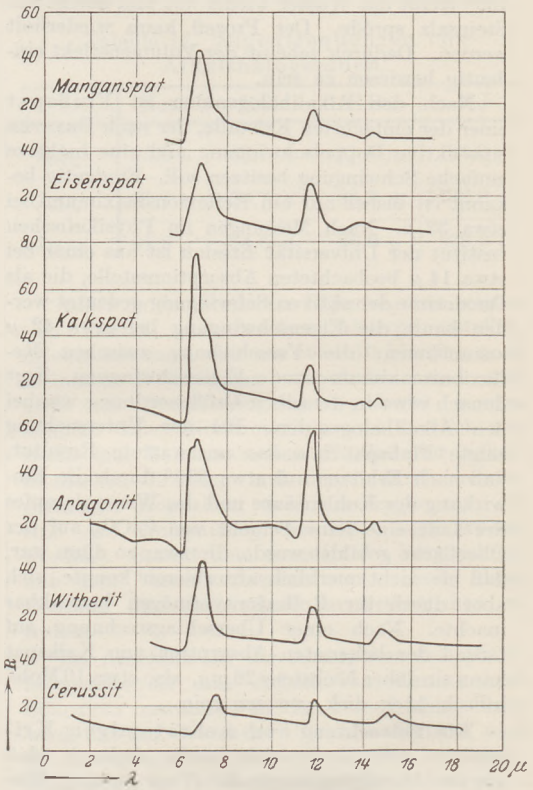


Fig. 24. Reflexionsspektra von Karbonaten.

Eigenfrequenzen für je einen Vertreter dieser Salze sind in folgender Tabelle angegeben.

Tabelle 13. Eigenschwingungen der XY_3-Gruppe.

Substanz	λ_1	λ_0	λ_3	λ_2
$CaCO_3$	7,0 μ	9,2 μ	11,4 μ	14,1 μ
$NaNO_3$	7,2 μ	9,35 μ	12,0 μ	13,8 μ
$NaClO_3$	10,0 μ	10,7 μ	16,0 μ	20,6 μ
$NaBrO_3$	11,9 μ	12,5 μ	23,0 μ	28,0 μ
HJO_3	12,4 μ	12,6 μ	—	30,4 μ

Wie genaue Messungen gezeigt haben, bestehen die Schwingungen ν_1 und ν_2 aus zwei Komponenten. Wir erwähnten nun schon, daß diese Frequenzen Doppelschwingungen sind, die infolge der Symmetrie des gleichseitigen Dreiecks zu je einer einzigen Schwingung entartet sind. Hebt man die Symmetrie aber auf, dann müssen die beiden Komponenten getrennt erscheinen. Nun bildet

[1] Man erzeugt polarisierte ultrarote Strahlung durch Reflexion an dem Halbleiter Selen unter dem BREWSTERschen Winkel von 71°.

nach HUGGINS bei zweiachsigen Karbonaten die CO_3-Gruppe gleichschenklige Dreiecke, deren Höhen alle einander parallel bzw. antiparallel sind. Die Untersuchung der Reflexion in polarisiertem Licht zeigt dann, daß die eine Komponente des Dubletts einer Schwingung in Richtung der Dreieckshöhe, die andere einer Schwingung senkrecht dazu zuzuordnen ist (vgl. Fig. 25). Merkwürdig ist aber, daß auch einachsige Kristalle, wie eindeutig bei Kalkspat in Absorption und Reflexion nachgewiesen wurde[1], Doppelmaxima aufweisen, so daß auch hier die Symmetrie der CO_3-Gruppe die des gleichschenkligen Dreiecks sein muß, wenn auch, um der makroskopisch tatsächlich beobachteten trigonalen Symmetrie zu genügen, angenommen werden muß, daß hier die Dreieckshöhen in verschiedenen Richtungen liegen. In kleinsten Teilen ist daher der Kristall unsymmetrischer als in Stücken, die viele CO_3-Gruppen enthalten. Die Auffassung von der asymmetrischen CO_3-Gruppe auch in einachsigen Kristallen hat sich weiterhin bewährt, besonders bei der Deutung von Untersuchungen über den Polarisationszustand der RAMAN-Linien des Kalkspats[2].

Bei den Kristallen mit XY_4-Gruppen finden wir wie bei CCl_4 vier innere Eigenfrequenzen, eine inaktive einfache, eine inaktive Doppelschwingung, zwei aktive dreifache Schwingungen. Analog wie bei der CO_3-Gruppe muß auch das XY_4-Tetraeder, z. B. bei den Sulfaten, von der regulären Form abweichen, da man die Komponenten der Mehrfachschwingungen deutlich getrennt erhält. Die Lage der Eigenfrequenzen ist aus dem Ultrarot und dem RAMAN-Effekt bekannt (Tabelle 14).

Tabelle 14. Eigenfrequenzen der XY_4-Gruppe.

Substanz	λ_1 (a)	λ_2 (i)	λ_3 (a)	λ_4 (i)
$CaSO_4$	8,8 μ	9,9 μ	15 μ	24 μ
$Mg(NH_4)_2(SeO_4)_2$	11,25 μ	12,0 μ	—	—
Phosphate . . .	9,5 μ	10,9 μ	18,0 μ	—
NH_4-Gruppe . .	3,2 μ	2,5 μ	7,0 μ	5,9 μ

(a) = aktiv, (i) = inaktiv.

Historisch ist zu erwähnen, daß aus dem ultraroten Spektrum auf die Existenz einer abgeschlossenen SO_4-Gruppe geschlossen werden konnte, bevor die Röntgenanalyse zu diesem Ergebnis kam. Von VEGARD wurde ursprünglich sogar ihre Existenz geleugnet.

Eine Besonderheit zeigen Kristalle mit Kristallwassergehalt[3]. Bei solchen (z. B. Gips) findet man neben den Eigenfrequenzen des Kations naturgemäß die des Wassers bei 3 und 6 μ. Untersucht man einachsige und zweiachsige wasserhaltige Kristalle in polarisiertem Licht, so stellt man fest, daß auch die Eigenfrequenzen des Kristallwassers in Komponenten aufgespalten sind, die je einer ausgezeichneten Schwingungsrichtung im Kristall zuzuordnen sind. Daraus ist zu folgern, daß H_2O fest in das Gitter eingebaut ist und in anisotropen Kristallen selbst anisotrope Eigenschaften angenommen hat.

Bei den bisher besprochenen Kristallklassen haben wir nunmehr einigermaßen durchsichtige Verhältnisse. Eine große Gruppe von Kristallen, die Silikate, ergab aber bisher keine eindeutigen Ergebnisse. Ihre Struktur ist nach neueren kristallographischen Erkenntnissen wesentlich komplizierter als die anderer Kristalle[1]. Der wesentliche Baustein ist zwar ein SiO_4-Tetraeder; dieses tritt aber nur in den seltensten Fällen isoliert auf. In den meisten Fällen sind mehrere

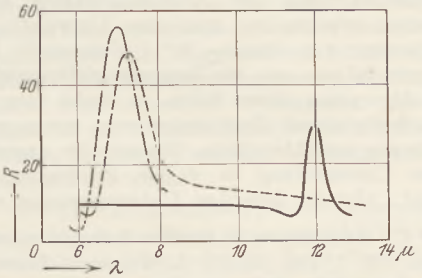


Fig. 25. Reflexion von Cerussit.
——— elektrischer Vektor ⊥ Dreiecksebene;
– – – – elektrischer Vektor ∥ Dreieckshöhe;
– · – · – elektrischer Vektor ⊥ Dreieckshöhe.

Tetraeder zu ebenen oder räumlichen Netzen vereinigt, indem sie mit Kanten oder Ecken aneinanderstoßen, so daß ein Sauerstoffatom mehreren SiO_4-Gruppen gleichzeitig angehören kann und das Verhältnis Si : O von 1 : 4 bis 1 : 2 (Quarz) alle Werte annehmen kann (SiO_3, Si_2O_7 u. a.). Außerdem können SiO_4-Tetraeder durch andere Zwischenatome wie Al, Be u. ä. aneinandergekoppelt werden. Quarz hat den kompliziertesten Aufbau. Es ist danach klar, daß man kaum innere Eigenfrequenzen einer SiO_4-Gruppe feststellen kann. Im Physikalischen Institut der Universität Breslau sind Arbeiten im Gange, die Spektren der Silikate eingehend zu untersuchen und ihren Zusammenhang mit der neueren Systematik der Silikate, die sich auf die eben angedeutete Struktur stützt, zu diskutieren und die komplizierten Spektren zu ordnen. Z. B. verschieben sich gewisse Schwingungen kontinuierlich mit wachsendem Verhältnis Si : O bezüglich der Wellenlänge oder der Intensität. Schon jetzt kann gesagt werden, daß die Struktur nicht das einzige Bestimmungsstück des Spektrums sein kann, denn zwei Silikate wie Phenakit und Troostit, die vollkommen gleich aufgebaut sind, zeigen völlig verschiedene Reflexionsspektren. Im allgemeinen kann aber behauptet werden, daß, je einfacher die Struktur des Gitters, um so einfacher auch der Habitus des Spektrums ist. WEILER[2]

[1] SCHAEFER, MATOSSI u. DANE: Zeitschr. Physik **45**, 493 (1927).
[2] F. MATOSSI: Zeitschr. Physik **64**, 34 (1930).
[3] K. BRIEGER: Ann. Physik **57**, 287 (1918).

[1] E. SCHIEBOLD: Erg. exakt. Naturwiss. **1932** u. **1933**.
[2] J. WEILER: Zeitschr. Physik **80**, 617 (1933).

hat versucht, durch systematische Untersuchungen von organischen Silikatestern mit verschiedener Anzahl von SiO_4-Gruppen im RAMAN-Effekt einen Übergang von der reinen SiO_4-Gruppe zu dem hochpolymeren Quarz zu finden und so festzustellen, welche Schwingungen im Quarz der SiO_4-Gruppe eigentümlich sind. Jedoch bedürfen seine Ergebnisse noch weiterer Nachprüfung. Bei den von uns untersuchten Silikaten scheint sich jedenfalls der Übergang von SiO_4 zu SiO_2 anders zu vollziehen als bei WEILER.

Zum Schluß sei noch auf ein Problem hingewiesen, das wir hier nur andeuten wollen. Kühlt man z. B. gewisse Kristalle ab, so können unter Umständen Umlagerungen im Gitter vorkommen, wie sie schon vor einiger Zeit von physikalisch-chemischer Seite bei Ammoniumsalzen angenommen wurden, wo man eine Umwandlungstemperatur von etwa -30^0 C festgestellt hat. Untersucht man nun die Temperaturabhängigkeit der Absorption dieser Salze, so findet man bei fast der gleichen Temperatur eine sprungweise Änderung der Absorption, die mit der angedeuteten Umwandlung in engem Zusammenhang steht[1]. Gerade derartige Untersuchungen sind ein Beispiel dafür, wie die Zusammenarbeit zwischen Ultrarotforschung und den Nachbargebieten fruchtbringend gestaltet werden kann.

Bei den festen Körpern wird auch weiterhin der Zusammenhang des ultraroten Spektrums mit der Kristallstruktur im Vordergrund des Interesses stehen, wobei besonders noch auf das langwellige Spektrum hingewiesen werden muß, wo für mehratomige Kristalle bis heute nur wenige brauchbare Untersuchungen vorhanden sind. Weiter sind, wie bei den Gasen, Forschungen über den Einfluß äußerer Umstände, wie Temperaturerhöhung, besonders wichtig.

In dem vorliegenden Bericht haben wir einen Überblick über die Probleme und Ergebnisse der Ultrarotforschung gegeben, soweit sie besonders den Physiker und Chemiker interessieren. Dabei konnte naturgemäß manches nur andeutungsweise behandelt werden. Es dürfte aber daraus hervorgehen, welche Bedeutung das ultrarote Spektrum gerade für die Erforschung des Molekül- und Kristallbaues gehabt hat und noch hat, abgesehen von der Bedeutung für die Quantentheorie. In einem späteren Bericht soll auf solche Probleme eingegangen werden, die für die Technik und weitere Grenzgebiete der Physik, z. B. Meteorologie, besonders wichtig sind.

Physikalisches Institut der Universität Breslau.

[1] G. HETTNER u. F. SIMON: Zeitschr. physik. Chem. (B) **1**, 293 (1928). L. WILBERG: Zeitschr. Physik **64**, 305 (1930).

4. Unterricht und Methode.

Neue Wege zur Ausbildung und Weiterbildung der Chemielehrer. Von RUD. WINDERLICH in Oldenburg i. O.

Vor 30 Jahren veranlaßte FRITZ HABER eine deutsche Ausgabe des amerikanischen Laboratoriumsbuches von ALEXANDER SMITH „Praktische Übungen zur Einführung in die Chemie", weil dieses Werk in glücklichster Weise der natürlichen Neigung des jungen Studenten entsprach, „den der Zusammenhang der chemischen Erscheinungen und nicht die Methoden der analytischen Trennung anziehen". HABER verhehlte nicht, wie sehr er bei einer Studienreise in U.S.A. überrascht gewesen war, „an den Hochschulen eine gemeinsame nützliche Einrichtung des Anfangsunterrichts zu finden, die uns fremd ist". Im Laboratoriumsunterricht wird dort der Studierende „an der Hand anschaulicher Versuche in die Welt des chemischen Denkens" eingeführt; es wird ihm dabei „ein Überblick der mannigfaltigen Formen stofflicher Verwandlung auf der Grundlage einer einfachen Systematik vermittelt".

Weit mehr als die künftigen Berufschemiker praktischer Betriebe haben die Chemielehrer an den höheren Schulen eine Laboratoriumslehrzeit in dem angegebenen Sinne nötig, denn sie haben dauernd einen Unterricht zu erteilen, der vom wissenschaftlichen Standpunkt gesehen nur ein Anfangsunterricht ist, bei dem es darauf ankommt, den „Zusammenhang der chemischen Erscheinungen" verständlich zu machen. Wenn wir Schulmänner diesen Unterricht mit Erfolg geben wollen, dann müssen wir eine nie versagende Sicherheit beim Ausführen einer großen Zahl grundlegender Versuche besitzen. Diese Sicherheit wird bei dem üblichen analytischen Lehrgang der Hochschulen nicht erlangt; sie kann auch während der Referendarzeit kaum erworben werden. Deshalb verstummen die Klagen nicht, daß die Ausbildung der Chemielehrer mehr oder weniger unzweckmäßig sei. Um an Beispielen zu zeigen, woran es häufig fehlt, erwähne ich zwei von vielen betrüblichen Vorkommnissen, die mir genau bekannt sind: Ein Herr wollte das Glasätzen mit Flußsäure zeigen; er füllte eine Bleischale randvoll mit einem Gemisch aus Flußspatpulver und konzentrierter Schwefelsäure, erhitzte und wunderte sich, daß nicht bloß das in Wachs eingeritzte Bild auf der Deckplatte eingeätzt, sondern die ganze Glasscheibe zerfressen wurde. — Das zweite Beispiel ist noch trauriger: Ein Herr, der an der Universität in Chemie „Mit Auszeichnung" bestanden hatte, beabsichtigte, den Schülern die Löslichkeit des Ammoniakgases in Wasser zu zeigen. Der zur Mitarbeit beauftragte Schüler wollte Salmiak und gebrannten Kalk trocken verreiben und nach dem Einfüllen in die Entwicklerflasche mit etwas Wasser übergießen. Sein Lehrer verbot ihm das und befahl, zuerst den Kalk abzulöschen; hastig griff er selbst zu und brachte die benutzte Kegelflasche durch die Reaktionswärme zum Zerspringen. Nach diesem Pech ließ er Salmiak in Wasser lösen und eine beträchtliche Menge gebrannten Kalk hineinschütten. Der arbeitende Schüler fuhr entsetzt zurück, weil ihm der ausbrechende Gasstrom ins Gesicht schoß. Jetzt

ließ der Herr sehr umständlich die Entwicklerflasche durch eine lange Schlauchleitung ohne Zwischenschalten eines Trockenmittels mit einem Rundkolben verbinden; er hoffte, daß noch genügend Ammoniak von selbst ohne Erhitzen kommen würde; erhitzt wurde nicht. Nach einiger Zeit ließ der Unterrichtende den Kolben abnehmen und in Wasser tauchen; es wurde nichts eingesaugt, weil ja gar kein Gas in den Behälter eingeströmt war; es blieb sogar die alkalische Reaktion aus. Nach diesem glänzenden Ergebnis sagte der Lehrer wörtlich zu seinen Schülern: „Wenn man Glück hat, gelingt der Versuch." Dann erzählte er: Wenn der Versuch gelungen wäre, würden Sie das und das gesehen haben. So geschehen am 25. September 1931. Ist das nicht ein Skandal? Hier fehlten Sachkenntnis, Handfertigkeit, Sorgfalt, Umsicht, Rücksicht auf den Schutz vor Gefahren; kurz, es fehlt alles, mochte auch das angelernte Wissen noch so groß sein.

Hier und da sind Ansätze gemacht worden, um dem Übel der mangelnden Experimentiergeschicklichkeit abzuhelfen. Ernstlich und gründlich ist diese für den Chemieunterricht der Schulen lebenswichtige Aufgabe in Bonn gelöst worden. Dort wird seit einigen Jahren ein Laboratoriumsunterricht für künftige Schulmänner erteilt, der bewußt die analytischen Übungen stark einschränkt, der sich auch nicht mit gelegentlichen pomphaften Vortragsversuchen einiger Studierender begnügt, sondern die Gesamtheit aller zu solchen Versuchen anleitet, wie sie im Schulunterricht vorkommen können. Absichtlich ist dabei der Rahmen recht weit gespannt, denn es ist eine Binsenwahrheit, daß der Lehrer erheblich mehr wissen und können muß, als er seinen Schülern beizubringen hat.

Um die Früchte der Bonner Unterrichtsarbeit allgemein zugänglich zu machen, hat sich der Leiter der anorganischen Abteilung des Chemischen Institutes, Prof. H. RHEINBOLDT, der Mühe unterzogen, seine Erfahrungen mit den einschlägigen Versuchen als Buch zu veröffentlichen: „Chemische Unterrichtsversuche in ausgewählten Beispielen." Es soll den Studenten als Leitfaden dienen und sie in ihrem späteren Beruf als Ratgeber begleiten; es soll auch den bereits im Amte stehenden Männern und Frauen eine brauchbare Hilfe sein. Das Buch, mit dem A. SMITH weit übertroffen worden ist, wird in dieser Zeitschrift besprochen werden. Vorläufig sollen nur das gesteckte Ziel, der Inhalt, die Durchführung der Gedanken und die Verwendbarkeit gekennzeichnet werden.

Der Verfasser, der mir liebenswürdigerweise Einsicht in die Druckbogen gewährte, erstrebt mit seinem Buche, den gewissenhaften Benutzern eine gründliche wissenschaftliche Ausbildung und eine Fertigkeit und Sicherheit beim Ausführen chemischer Versuche zu vermitteln. Die Studierenden sollen mit seiner Hilfe richtig beobachten lernen; sie sollen lernen, die Versuche sinnvoll auszudeuten und auszuwerten, so viel wie möglich aus ihnen herauszuholen. Nicht zu unterschätzen ist der beabsichtigte erzieherische Wert durch Gewöhnen an sauberes und genaues Arbeiten, an Gewissenhaftigkeit und Aufrichtigkeit: die Natur läßt sich nicht betrügen. Die Handfertigkeit soll entwickelt werden durch Anfertigen und Handhaben geeigneter Geräte, durch Aufbau von Apparaten aus einfachen Bauteilen, aus Kolben, Waschflaschen, Röhren, Schläuchen u. dgl.

Um diese Ziele zu erreichen, sind zahlreiche Aufgaben teils qualitativer, teils quantitativer Art aus dem Gesamtgebiet der anorganischen und organischen Chemie ausgewählt. Sie sind zu einem guten Teil in vielen Einzelheiten neu ersonnen, zum andern Teil von den Forschern oder von den Methodikern als altbewährt übernommen, ausnahmslos aber eingehend bis in alle Einzelheiten hinein durchgeprüft. Den eigentlichen Aufgaben sind allgemeine Vorschriften vorausgeschickt für das Behandeln der Geräte, für das Entwickeln, Reinigen, Trocknen, Auffangen und Aufbewahren der Gase.

Die Arbeitsvorschriften für die Einzelaufgaben sind sehr genau und von drei ausdrücklich betonten Grundsätzen beherrscht: 1. Jeder Versuch muß anschaulich und überzeugend wirken. 2. Jeder Versuch muß gelingen. 3. Jeder Versuch muß alle Gefahrmöglichkeiten nach menschlichem Ermessen ausschließen. In jedem Einzelfalle wird in der „Vorbereitung" mitgeteilt, was bereitzustellen und im voraus zu beachten ist; in der „Ausführung" wird der Versuch beschrieben, und mit den Angaben unter „Beendigung" werden die oft genug sehr wesentlichen Bedingungen eines sachgemäßen Abschlusses genannt. Das Ausdeuten und Auswerten des Versuches im ganzen und in seinen Teilen wird den Studierenden überlassen, doch werden sie durch reichliche Fragezeichen auf die Notwendigkeit einer Erklärung aufmerksam gemacht. Randvermerke in Fettdruck, „Abzug! Vorsicht! Schutzbrille! Achtung! Hochspannung!" sorgen für hinreichende Sicherheit. In Fußnoten werden nicht nur die Entdecker der Stoffe und Vorgänge mit den zugehörigen Jahreszahlen genannt, sondern es werden durch peinlich genaue Hinweise auf die Quellenschriften und die Arbeiten des chemiegeschichtlichen Schrifttums die Zusammenhänge der Gedankengänge begnadeter Bahnbrecher und Forscher mit unseren heutigen Kenntnissen und Einsichten zum Bewußtsein gebracht; damit wird nicht nur die Geschichte lebendig, sondern das Verständnis für die Wissenschaft selbst wird vertieft.

Aus dieser kurzen Übersicht ist bereits die ganz außerordentliche Verwendbarkeit des zum Buch gewordenen praktischen Unterrichtes erkennbar. Das Buch ergänzt die unterrichtstechnischen Werke von ARENDT-DOERMER und SCHEID in wünschenswerter Weise. Es wird wahrhaft segensreich wirken.

Neu erschienene Bücher und Schriften.

Lechers Lehrbuch der Physik für Mediziner, Biologen und Psychologen. 7. Aufl., bearbeitet von St. Meyer und E. Schweidler. Mit 525 Figuren im Text. IX und 473 Seiten. Leipzig und Berlin: B. G. Teubner 1933. Preis geb. RM 16,20.

Das in der vorliegenden Zeitschrift wiederholt gewürdigte Lechersche Lehrbuch der Physik [**26**, 197 (1913); **33**, 195 (1920); **43**, 41 (1930); **45**, 42 (1932)] ist in der 7. Auflage zu einem günstigen Zeitpunkt erschienen. Im Erziehungsplane des dritten Reiches wird die Biologie Kernfach sein und soll die übrigen Unterrichtsgebiete durchdringen. Daraus ergibt sich von neuem die Frage nach dem Verhältnis zwischen Biologie und Physik.

Bei Lecher werden zahlreiche Anwendungen der Physik auf Biologie ganz besonders betont. Beispiele dafür sind: Benutzung des Fühlhebels zur Schädelmessung (Kephalometer; S. 4); Bedeutung des Schwerpunkts für die tierische Bewegung (S. 23); Drehmomente am Tierskelett (S. 27); mechanische Funktion der Muskeln (S. 29); biologische Wirkung der Schwerkraft (S. 35); Schwimmen von Menschen und Fischen (S. 56); Blutkreislauf (S. 60); Viskosität des Blutes (S. 61); Herz und Blutdruck (S. 64); Saftsteigen in den Pflanzen (S. 72); Messung der Blutdruckschwankungen (S. 77); biologische Saugwirkungen (S. 79); Atmung (S. 80); Blutgaspumpe (S. 83); Körpertemperatur (S. 132); Plasmolyse (S. 151); osmotischer Druck der roten Blutkörperchen (S. 152); Transpiration der Pflanzen (S. 167); Biokalorimetrie (S. 181); Assimilation der Pflanzen (S. 182 und 263); mitogenetische Strahlen (S. 260); Immersionsmikroskop (S. 277); Saitengalvanometer in der Elektrophysiologie (S. 374).

Das Thema „Biologie und Physik" ist 1903 in Breslau auf der Versammlung des Vereins zur Förderung des Unterrichts in der Mathematik und den Naturwissenschaften erörtert worden. B. Landsberg und F. Poske nahmen dazu Stellung. Während Landsberg „biologische Belehrungen in größerem Umfange in den Physikunterricht einfügen und die Fragestellungen geradezu an biologische Tatsachen anknüpfen" wollte, hielt Poske ein „Verständnis der durchweg komplizierteren biologischen Erscheinungen" erst dann für möglich, „wenn die entsprechenden physikalischen Verhältnisse an den einfachsten Vorrichtungen klargelegt seien". Welche Entscheidung die neuen Lehrpläne treffen werden, bewegt die Physiker um so tiefer, als es jetzt um Lebensinteressen des physikalischen Unterrichts geht.

Mtth.

Einführung in die theoretische Physik, in 3 Bänden. Von Clemens Schaefer. Dritter Band, erster Teil: Elektrodynamik und Optik. VIII und 918 Seiten, mit 235 Abbildungen. Berlin und Leipzig: Walter de Gruyter & Co. 1932. Preis RM 37,50; geb. RM 40,—.

Der erste Teil des 3. Bandes der Schaeferschen „Einführung in die theoretische Physik" liegt nunmehr vor. Er enthält in 14 Kapiteln die Maxwellsche Theorie des Elektromagnetismus, die Optik durchsichtiger Medien, Metalloptik, Kristalloptik, die Erscheinungen der Interferenz und der Beugung, ferner die Gleichungen der Lorentzschen Theorie (und ihre Anwendung auf die Theorie der Dispersion) und die Theorie der Wärmestrahlung; das letzte Kapitel bringt — als Abschluß und Krönung der klassischen Physik — die Theorie der Relativität. Atom- und Quantenphysik bleiben dem zweiten Halbband vorbehalten.

Die Vorzüge, die bei der Besprechung des ersten Bandes hervorgehoben worden sind (diese Zeitschrift **43**, 229; 1930) sind auch bei dem vorliegenden Band in vollem Maße vorhanden. Wissenschaftliche Gründlichkeit und Zuverlässigkeit, glückliche Gruppierung des Stoffes verbinden sich auf das beste mit der durchsichtigen, klaren, leicht verständlichen Darstellung. Überall spürt man die Meisterhand des erfahrenen, großen Lehrers. Es ist eine Freude, in den einzelnen Kapiteln immer wieder feststellen zu können, mit welch' sicherem Takt und mit welch' erlesener Darstellungskunst gerade die schwierigen Abschnitte abgehandelt werden. Ein besonderes Kabinettstück ist das letzte Kapitel (Relativitätstheorie). Dabei ist das Buch überall durchaus auf Studenten als Leser eingestellt. Im Anfang eines neuen Kapitels wird eine klare Übersicht darüber gegeben, welche neuen Voraussetzungen gemacht werden. Der Gebrauch von Vektoren und von kartesischen Koordinaten ist auf das glücklichste gegeneinander abgewogen. Vor allem ist die unübertreffliche Klarheit in der Darstellung und in der Begriffsbildung immer wieder hervorzuheben. Am Ende einer sehr feinen und lehrreichen Erörterung über Phasen-, Gruppen- und Frontgeschwindigkeit von Lichtwellen heißt es (S. 752): „Dieses Beispiel mag dem Leser zeigen, daß es nie genügt, sich mit einer formalen Herleitung zu beruhigen, sondern daß sie stets mit physikalischem Geist durchdrungen werden muß." Dieses Durchdringen jeder Formel mit physikalischem Geist ist ein wesentliches Kennzeichen des ganzen Buches überhaupt.

Jeder Student sollte das vortreffliche Werk durcharbeiten. Darüber hinaus wird aber auch jeder Physiklehrer nicht nur mit hohem Genuß das Werk lesen, sondern vor allem neben wissenschaftlicher Bereicherung auch manche pädagogische Anregung von ihm empfangen. *Lamla.*

Statistische Mechanik auf quantentheoretischer Grundlage. Von Dr. Pascual Jordan, Professor an der Universität Rostock. XII, 112 Seiten. 1933. (Die Wissenschaft Band 87.) Preis geheftet RM 6,80, gebunden RM 8,20.

Das erfreulicherweise wenig umfangreiche Buch bringt in einem kurzen einleitenden Kapitel die Grundzüge der klassischen kinetischen Gastheorie und in zwei weiteren Kapiteln die Quantenstatistik ergodischer Systeme und die Theorie der Gasentartung. Es verfolgt sowohl einen wissenschaft-

lichen als auch einen pädagogischen Zweck. In wissenschaftlicher Hinsicht bringt das Buch eine Darstellung der thermodynamischen Statistik, die sich von Anfang an durchgängig auf der Quantentheorie aufbaut. Es sei ausdrücklich betont: Quantentheorie, nicht: Quantenmechanik, denn es werden im wesentlichen nur die Ergebnisse der älteren Quantentheorie verwendet; die neueren Untersuchungen v. Neumanns und Paulis, die die statistische Mechanik auf Quantenmechanik aufbauen, liegen dem Inhalte dieses Buches fern. Der Verfasser ist vielmehr bestrebt, die klassischen Gedankengänge Maxwells, Gibbs' und Boltzmanns möglichst getreu in die Quantensprache zu übersetzen. Dies geschieht nun ausnahmslos und — von der mathematischen „Epsilontik" abgesehen — in wissenschaftlich strenger Weise, indem alle Ergebnisse deduktiv aus dem in seiner zentralen Bedeutung genügend gewürdigten Ergodenaxiom und einigen weiteren naheliegenden Annahmen abgeleitet werden. Die quantentheoretische Fassung der altbekannten klassischen Sätze und Begriffe, wie Liouvillescher Satz, Phasenvolumen usw. zeigt, daß diese sich in der neuen Gestalt exakt formulieren lassen und an Einfachheit und Anschaulichkeit gewinnen. Bei Gelegenheit der Ableitung der kanonischen Verteilung werden die verschiedenen klassischen Begründungen ins Quantentheoretische übersetzt; daneben wird auch die neuere Darwin-Fowlersche Sattelpunktmethode gebührend berücksichtigt. Besonders lesenswert ist das dritte, der Bose- und Fermi-Statistik gewidmete Kapitel. Der Verfasser zeigt hier, daß es sich dabei nicht um einen unverständlichen Trick handelt, wie es in den Originalarbeiten noch schien, sondern um eine Abänderung des zugrunde liegenden kinetischen Modells. Die Anwendungen sind, wie bei dem beschränkten Umfang ohne weiteres erklärlich, nur in den Grundzügen gegeben, was angesichts der gekennzeichneten, auf das Grundsätzliche eingestellten Ziele des Buches, nicht bedauerlich erscheint.

Auch in pädagogischer Hinsicht verdient das Buch volle Anerkennung. Natürlich wendet es sich nicht an den, der zum ersten Male an den Gegenstand herantritt; vielmehr ist der theoretisch interessierte Studierende gemeint, der schon eine gewisse Vertrautheit mit der klassischen Statistik, sowie mit den Methoden der theoretischen Physik im allgemeinen, mitbringt. Dem, der diese Voraussetzung erfüllt, wird das Buch von großem Nutzen sein, denn es ist klar (wenn auch manchmal etwas knapp) geschrieben und eignet sich vorzüglich dazu, in das Studium der Zeitschriftenliteratur einzuführen. Nicht zuletzt wird es sich wegen seines geringen Umfanges Freunde verschaffen. *B. Germansky.*

Mathematische Statistik und Biometrik. Von P. Riebesell. Band 28 der Sammlung „Mathematisch-Naturwissenschaftlich-Technische Bücherei", herausgegeben von Wasserloos und Wolff. III und 59 Seiten mit 15 Abbildungen. Frankfurt a. Main und Berlin: Otto Salle 1932. Geb. RM 2,40.

Das Büchlein weist zunächst auf die Bedeutung der Mathematik für die Biologie eindringlich hin und behandelt sodann in den einzelnen Kapiteln die wahrscheinlichkeitstheoretischen Grundlagen (die Wahrscheinlichkeit wird definiert als Grenzwert der relativen Häufigkeit eines Ereignisses bei unbegrenzt großer Zahl von Versuchen), die Anwendungen der Wahrscheinlichkeitsrechnung (Galtons Zufallsapparat, Kollektivmaßlehre, Queteletsche Regel), die praktische Bestimmung der Variationsbreite, Abweichungen von der normalen Variationskurve, mehrere Veränderliche, die Abstammung, die Mendelschen Regeln. Bei dem geringen Umfange des Buches und der Reichhaltigkeit des Inhalts ist konzentrierte Form notwendig. Das Buch gibt eine knappe, klare Einführung in die notwendigen mathematischen Grundbegriffe und ihre Verwendung; außerordentlich wertvoll und lehrreich ist es, daß die gewonnenen mathematischen Sätze stets auf praktische Beispiele angewandt und praktische Meßreihen (Längen von Bohnen, Größe von Rekruten, Geburtenziffern u. a.) auch wirklich ausgewertet werden. Sehr fein sind z. B. auch die Auseinandersetzungen über die Abstammungslehre und über die Mendelschen Regeln. Die Darstellung ist klar und eindringlich. Die Berechnung des Maximalwertes auf S. 25 scheint mir nicht verständlich; doch ist das eine Einzelheit. Das Buch soll zeigen, daß „die mathematischen Theorien der Vererbungslehre imstande sind, die ganze Abstammungslehre auf eine exakte Grundlage zu stellen" (S. 55). Sein Wert wird durch ein Literaturverzeichnis und die Beifügung zweier Rechentabellen (normale Variationskurve und Gaussisches Wahrscheinlichkeitsintegral) noch erhöht. Es ist dringend zu wünschen, daß sich sowohl Mathematiker als auch vor allem Biologen mit dem interessanten Stoff näher befassen. Die hier aufgeworfenen Fragen verlangen und verdienen eine sehr eingehende Klärung. Ich empfehle Mathematikern und Biologen das Büchlein als Einführung auf das wärmste. *Lamla.*

Zahlen für jedermann, insbesondere für den Physikunterricht. Von Hermann von Baravalle. 148 Seiten. Stuttgart: Franckhsche Verlagsbuchhandlung 1932. Kart. RM 2,80.

Das Buch bietet eine interessante Zusammenstellung von Zahlen und Tabellen. Neben den in allen Physikbüchern zu findenden Angaben über mechanische, kalorische, optische, elektrische und magnetische Größen findet man hier allerlei andere Angaben, z. B. über die Spannweiten der bedeutendsten Brücken, Tunnellängen, Höhen und Tiefen auf der Erde, Steigung von Eisenbahnen, Flußgefälle, Gewichte aller Art, Leistungen von Maschinen und Kraftwerken u. v. a. Man erfährt, um eines herauszugreifen, daß der höchste, 1931 erbaute Wolkenkratzer 381 m hoch ist, daß das tiefste Bergwerk (1932, Südafrika) 2500 m tief ist, während das tiefste Bohrloch (1931, Mexiko) in 3226 m Tiefe führt. Auch eine Tabelle historischer Daten ist angefügt. Zum Schluß werden einige physikalische Aufgaben, die der technischen Praxis

entnommen sind, mit Lösung gegeben. Stichproben haben gezeigt, daß die angegebenen Zahlen im allgemeinen zuverlässig sind. Einige Druckfehler finden sich z. B. S. 126, wo es 44,7 statt 4,77 und Erg statt Erg. sec. heißt; S. 122 fehlt die Angabe der Temperatur; S. 125 ist das Gebiet der einzelnen Strahlungen nicht weit genug angegeben.

Ich glaube, daß gerade die oben genannten Zahlenangaben, die nicht in jedem Physikbuch zu finden sind, und auch die Aufgaben am Schluß für den Physik- und den Mathematiklehrer von großem Wert sein können. Ich empfehle daher das Büchlein einer gründlichen Durchsicht.

Lamla.

Aus Werkstätten.

Eine neue Form des Reifen-Apparates.

Der „Reifen-Apparat", der von Friedrich C. G. Müller zur Behandlung der Gesetze der Mechanik in den Physikunterricht eingeführt wurde, hat sich wegen seiner vielseitigen Anwendungsmöglichkeit und vor allem wegen der ohne große Mühe erreichbaren hohen Meßgenauigkeit zahlreiche Freunde erworben, besonders, nachdem einige technische Schwächen des ursprünglichen Müllerschen Apparates durch Prof. K. Wildermuth in Cannstadt behoben worden sind. Der Apparat hat neuerdings durch die Firma E. Leybolds Nachfolger A.-G. in Köln einige weitere Abänderungen erfahren, die vor allem dazu führten, daß er im Gebrauch einfacher und in der Anschaffung billiger wurde (Fig. 1). Wohl die wichtigste Änderung besteht darin, daß nicht mehr die Bewegung des Reifens selbst beobachtet wird, sondern die des Antriebsfadens, der zu diesem Zweck mit einem leicht verstellbaren und über einen Maßstab laufenden Zeiger versehen wird (Fig. 2). An Stelle der am Reifen anzubringenden Zusatzgewichte werden einige weitere Reifen mitgeliefert, darunter einer von genau gleichem Gewicht und gleichem Durchmesser (50 cm), und zwei vom halben Durchmesser. Durch einfaches Aufsetzen läßt sich so die Masse eines Reifens leicht verdoppeln und durch Austauschen der Durchmesser im Verhältnis 2:1 verkleinern. Dies ist zur Behandlung der Begriffe Trägheitsmoment, Winkelbeschleunigung und Drehmoment wichtig. Daß man durch Auflegen anderer Körper auf den Reifen auch das Drehmoment dieser Körper in bezug auf irgendeine Achse mit großer Genauigkeit messen kann, sei nebenbei erwähnt.

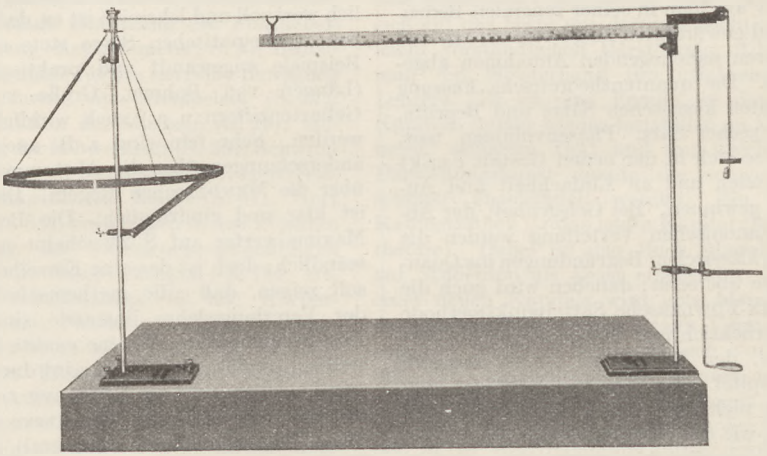


Fig. 1. Gesamtansicht des Reifen-Apparates.

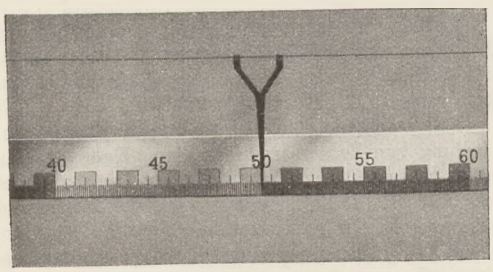


Fig. 2. Skala mit Zeiger.

Eine besonders elegante Lösung fand die Aufgabe der Abhebung der Reibungsgewichte. Die Reibungsgewichte werden unter dem eigentlichen Gewichtsteller aufgehängt und beim Auftreffen des Gewichtstellers auf einer Auffangplatte im tiefsten Punkte der Bewegung selbsttätig abgehoben. Das Reibungsgewicht für die verschiedenen Fälle ist in einfacher Weise durch einen Vorversuch rechnerisch zu ermitteln. Es beträgt z. B. für den großen Reifen von 1,2 kg Masse für das Antriebsgewicht 100 g etwa 6 g. Die Fallzeit für einen Weg von etwa 1 m Länge beträgt dabei 40 Sekunden. Daß das ermittelte Reibungsgewicht richtig ist, kann man durch einen zweiten Versuch leicht feststellen. Man bringt das doppelte Reibungsgewicht an und hebt es am tiefsten Punkte der Bewegung ab. Der Zeiger muß dann genau an den Ausgangspunkt der Bewegung

zurückkehren, was mit überraschender Genauigkeit erfüllt wird.

Der Apparat erfordert nur geringe Wartung, da er nach WILDERMUTH mit einer Kugel und Pfanne versehen ist, die als Lager dienen. Mehrfache Versuche zeigten, daß die Bestimmung der Fallbeschleunigung ohne besondere Vorbereitung auf 1 bis 2% genau gelingt, eine Folge der langen Fallzeiten, die daher mit großer Genauigkeit ermittelt werden können. Der Apparat wird von E. Leybolds Nachfolger A.-G., Köln, hergestellt.

Korrespondenz.

Berichtigung zu **46**, 288 (1933): Himmelserscheinungen im Januar und Februar 1934. In der Tabelle über die Verfinsterungen der Jupitertrabanten sind die Buchstaben A und E zu vertauschen.

Wilhelm Haensch †. Am 17. Oktober 1933 verstarb nach langer, schwerer Krankheit Herr WILHELM HAENSCH, Seniorchef der Firma Franz Schmidt & Haensch in Berlin, die durch ihre ausgezeichneten optischen Instrumente auch in Schulkreisen weit bekannt ist.

Am 30. September 1933 trat Herr Prof. Dr. **Rudolf Straubel** von seinen Ämtern als leitendes Vorstandsmitglied der Firma Carl Zeiß in Jena zurück. Er steht im 70. Lebensjahr und gehörte der Firma seit 1901 an. Gleich seinem Vorgänger im Amt, ERNST ABBE, hat er die wissenschaftliche Laufbahn geopfert und seine großen Fähigkeiten in den Dienst eines Industriewerkes gestellt, das deutsche Wertarbeit in der ganzen Welt berühmt gemacht hat.

Rundfrage an die Leser. Im 3. Jahrgange (1890) unserer Zeitschrift erschien zuerst am Schlusse des 5. Heftes eine „Zusammenstellung astronomischer Daten" unter der Überschrift „Himmelserscheinungen". Es handelte sich dabei um einen Versuch, der „mehrfachen Wünschen nachkommen" sollte, und die Leser wurden zu „weiteren darauf bezüglichen Wünschen und Vorschlägen" angeregt.

Die Tafeln bürgerten sich ein und sind bis zur Gegenwart fortgesetzt worden. J. PLASSMANN bearbeitete die Himmelserscheinungen von Heft 5 des **3.** Jahrg. bis Heft 6 des **13.** Jahrg. (1900); F. KOERBER von Jahrg. **14** (1901), Heft 1 bis Jahrg. **30** (1917), Heft 5; M. KOPPE von Jahrg. **30**, Heft 6 bis Jahrg. **35** (1922), Heft 5; A. WEILL von Jahrg. **35**, Heft 6 bis Jahrg. **42** (1929), Heft 6; O. KOHL von Jahrg. **43**, Heft 1 bis Jahrg. **46** (1933), Heft 5; vom Schlußheft **46** an S. JANSS. Von KOERBER und KOPPE wurden „astronomische Tafeln" beigegeben.

Im Laufe der Zeit haben diese Zusammenstellungen astronomischer Angaben manche Abänderungen erfahren. Es fragt sich jetzt, ob es sich rechtfertigen läßt, sie in der Form des letzten Jahrzehnts beizubehalten. Übersichten, die wesentlich mehr bieten, sind allgemein verbreitet oder können leicht und billig beschafft werden. Es sei z. B. erinnert an:

R. HENSELING: Sternbüchlein. Ein Kalender der Himmelsbeobachtungen für jedermann. Stuttgart: Franckh. Erscheint jährlich im Oktober für das folgende Jahr. Preis RM 1,50. Es bietet eine eingehende Anleitung zu den in jedem Jahre möglichen Himmelsbeobachtungen mit bloßem Auge und kleineren Fernrohren.

Berliner astronomisches Jahrbuch, herausgegeben vom Astronomischen Recheninstitut in Berlin-Dahlem. Berlin: F. Dümmler. Erscheint stets im Januar (1934 für das Jahr 1935; 159. Jahrgang). Preis RM 6,—.

The nautical almanach. London, H. M. Stationery Office. Preis 5 sh.

Besondere Zeitschriften sind etwa:

Die Himmelswelt: Zeitschrift für Astronomie und ihre Grenzgebiete. Berlin: F. Dümmler. 6 Doppelhefte im Jahre; Preis RM 10,—. 43. Jahrgang 1933. Jedes Heft bietet Monats-Sternkarte und Angaben über Himmelserscheinungen.

Die Sterne: Monatsschrift über alle Gebiete der Himmelskunde. Stuttgart: Franckh. 8 Hefte im Jahre; Preis RM 10,—. 13. Jahrg. 1933.

Das Doppelheft „Astrokalender" kann auch einzeln bezogen werden. Preis RM 2,—. Das „Sternbüchlein" und die Monatsschrift „Die Sterne" ergänzen einander.

Das Weltall: Zeitschrift für Astronomie und verwandte Gebiete. Berlin-Treptow: Treptow-Sternwarte. 8 Hefte und 2 Doppelhefte im Jahre. Preis RM 8,—. 33. Jahrg. 1933. Monatskarten und Beobachtungsanleitungen für die nächsten Wochen in jedem Heft.

In Rücksicht auf diese weit verbreiteten Hilfsmittel erwägt die Schriftleitung, die „Himmelserscheinungen" nur noch bis zum 5. Hefte des laufenden Jahrganges fortzuführen und dann den bisher dafür aufgewendeten Raum den übrigen Veröffentlichungen zugute kommen zu lassen. Vor mehr als 40 Jahren haben die Leser der Zeitschrift Zusammenstellungen astronomischer Daten gewünscht. Darum sollen auch heute die Leser selbst zu der Frage des Verzichtes auf die Himmelserscheinungen Stellung nehmen.

An alle Freunde unserer Zeitschrift ergeht die herzliche Bitte, der Staatlichen Hauptstelle für den naturwissenschaftlichen Unterricht in Berlin NW 40, Invalidenstr. 57/62, bis zum 1. April 1934 schriftlich mitzuteilen, wie sie der in Aussicht genommenen Änderung gegenüberstehen. Besonders erwünscht sind Äußerungen der Leser, die unsere „Himmelserscheinungen" praktisch ausgeprobt haben. Über das Ergebnis der Umfrage wird zur gegebenen Zeit berichtet.

Himmelserscheinungen im März und April 1934.

W.Z.: Welt-Zeit = Bürgerliche Zeit Greenwich. 0^h W.Z. = Mitternacht Bürgerliche Zeit Greenwich. Stundenzählung von 0^h bis 24^h. M.E.Z. = Mitteleuropäische Zeit. W.Z. + 1^h.

0^h W.Z.	Sonne ☉				Merkur ☿		Venus ♀		Mars ♂		Jupiter ♃		Saturn ♄	
	AR.	Dekl.	Zeitgl.[1]	Sternzeit[2]	AR.	Dekl.	AR.	Dekl.	AR.	Dekl.	AR.	Dekl.	AR.	Dekl.
1934	h m	°	m s	h m s	h m	°	h m	°	h m	°	h m	°	h m	°
März 2	22 49	− 7,5	+12 28	10 36 23	23 12	−1,3	20 36	−11,6	23 26	− 4,6	13 25	−7,3	21 36	−15,3
„ 7	23 07	− 5,6	+11 23	10 56 05	22 55	−3,1	20 41	−12,0	23 40	− 3,0	13 24	−7,2	21 39	−15,2
„ 12	23 26	− 3,7	+10 08	11 15 48	22 39	−5,5	20 50	−12,3	23 54	− 1,5	13 22	−7,0	21 41	−15,0
„ 17	23 44	− 1,7	+08 45	11 35 31	22 31	−7,6	21 02	−12,3	00 09	+ 0,1	13 20	−6,8	21 43	−14,8
„ 22	00 03	+ 0,3	+07 17	11 55 14	22 33	−8,7	21 15	−12,0	00 23	+ 1,7	13 18	−6,6	21 45	−14,6
„ 27	00 21	+ 2,2	+05 46	12 14 57	22 43	−8,8	21 31	−11,6	00 37	+ 3,3	13 16	−6,3	21 47	−14,5
April 1	00 39	+ 4,2	+04 14	12 34 39	22 59	−8,1	21 47	−10,9	00 51	+ 4,8	13 14	−6,1	21 49	−14,3
„ 6	00 57	+ 6,1	+02 44	12 54 22	23 19	−6,6	22 05	−10,1	01 05	+ 6,3	13 11	−5,9	21 51	−14,2
„ 11	01 15	+ 8,0	+01 20	13 14 05	23 43	−4,6	22 23	− 9,0	01 19	+ 7,8	13 09	−5,6	21 53	−14,1
„ 16	01 34	+ 9,8	+00 03	13 33 48	00 09	−1,9	22 42	− 7,7	01 33	+ 9,3	13 07	−5,4	21 54	−13,9
„ 21	01 52	+11,5	−01 06	13 53 30	00 37	+1,2	23 01	− 6,3	01 47	+10,7	13 04	−5,1	21 56	−13,8
„ 26	02 11	+13,2	−02 04	14 13 13	01 08	+4,7	23 21	− 4,7	02 02	+12,0	13 02	−4,9	21 57	−13,7
Mai 1	02 30	+14,8	−02 51	14 32 56	01 41	+8,6	23 40	− 3,0	02 16	+13,3	13 00	−4,7	21 58	−13,6

[1] Zeitgleichung = mittlere Sonnenzeit, − wahre Sonnenzeit.

[2] Die Korrektion der Sternzeit für einen Ort λ° östlich bzw. westlich von Greenwich ist $\mp 0^s.657 \cdot \lambda^\circ$.

Auf- und Untergänge des oberen Randes der Sonne und des Mondes in mittlerer Ortszeit. Breite von Berlin (+ 52,5°), Länge von Stargard (15° östlich von Greenwich).

	Sonne		Mond			Sonne		Mond			Sonne		Mond	
	Aufg.	Unterg.	Aufg.	Unterg.		Aufg.	Unterg.	Aufg.	Unterg.		Aufg.	Unterg	Aufg	Unterg.
1934	h m	h m	h m	h m	1934	h m	h m	h m	h m	1934	h m	h m	h m	h m
März 2	06 46	17 39	19 14	06 49	März 27	05 48	18 24	14 25	04 33	April 21	04 51	19 07	09 40	02 00
„ 7	06 34	17 48	00 40	08 10	April 1	05 36	18 33	20 58	05 33	„ 26	04 41	19 17	15 51	03 14
„ 12	06 23	17 58	05 13	13 58	„ 6	05 25	18 42	02 06	08 49	Mai 1	04 30	19 25	22 51	04 46
„ 17	06 12	18 07	06 24	21 11	„ 11	05 13	18 50	04 06	16 01					
„ 22	06 00	18 15	08 45	02 17	„ 16	05 02	18 59	05 24	22 45					

Mondphasen 1934 W.Z.	Neumond	Erstes Viertel	Vollmond	Letztes Viertel
	März 15. 12^h $8,3^m$	März 23. 01^h $44,5^m$	März 1. 10^h $25,6^m$	März 8. 10^h $5,8^m$
	April 13. 23^h $57,0^m$	April 21. 21^h $20,4^m$	März 31. 01^h $14,5^m$	April 7. 00^h $48,5^m$
			April 29. 12^h $45,4^m$	

Verfinsterungen der Jupitertrabanten in W.Z. (E = Eintritt, A = Austritt.)

I			II			III		
1934	h m		1934	h m		1934	h m	
März 3	05 40,5	E	April 4	02 10,6	E	März 3	06 26,9	E
„ 5	00 08,8	E	„ 5	20 39,0	E	„ 13	22 21,7	E
„ 6	18 37,1	E	„ 13	00 44,2	A	„ 21	00 57,8	E
„ 12	02 02,0	E	„ 14	19 12,7	A	„ 28	03 34,1	E
„ 13	20 30,3	E	„ 20	02 38,1	A	April 7	19 28,2	E
„ 19	03 55,2	E	„ 21	21 06,6	A	„ 7	21 55,8	A
„ 20	22 23,6	E	„ 27	04 32,1	A	„ 15	00 32,0	A
„ 28	00 17,0	E	„ 28	23 00,6	A	„ 22	03 08,2	A

III		
1934	h m	
März 8	19 33,3	A
„ 15	21 08,5	E
„ 15	23 30,8	A
„ 23	01 06,5	E
April 20	19 16,7	A
„ 27	23 14,5	A
IV wird 1934 nicht verfinstert.		

Aufgang (A) und Untergang (U) der Planeten. Breite von Berlin, Zeitangaben in mittlerer Ortszeit.

	Merkur ☿		Venus ♀		Mars ♂		Jupiter ♃		Saturn ♄	
1934	h	h	h	h	h	h	h	h	h	h
März 2	A 6,6	U 18,5	A 4.9	U 15,0	A 7,2	U 18,5	A 21,4	U 8,2	A 6.3	U 15,7
„ 12	A 5,7	U 16,9	A 4,6	U 14,5	A 6,7	U 18,6	A 20.6	U 7,5	A 5,7	U 15.1
„ 22	A 5,3	U 15,9	A 4.3	U 14,3	A 6,2	U 18,7	A 19.9	U 6,9	A 5,1	U 14,6
April 1	A 5,1	U 15,8	A 4,1	U 14,3	A 5,8	U 18,7	A 19.1	U 6,2	A 4.4	U 14,0
„ 11	A 4,8	U 16,1	A 3,9	U 14,4	A 5,3	U 18,8	A 18,2	U 5,4	A 3,8	U 13,4
„ 21	A 4,5	U 16.9	A 3,6	U 14,6	A 4,9	U 18,9	A 17.5	U 4,7	A 3.2	U 12,8
Mai 1	A 4,3	U 18,0	A 3,3	U 14,9	A 4.6	U 19,0	A 16,7	U 4.1	A 2,6	U 12,2

Merkur: März 18, 9^h stationär. April 2, 11^h größte westliche Elongation $27^\circ 49'$. — **Venus:** März 11, 18^h im größten Glanz. April 16, 8^h größte westliche Elongation $46^\circ 18'$. April 10, 9^h Konjunktion mit dem Monde. ♀ 0,3° südlich (Venus am Tage dann leicht auffindbar!). — **Erde:** März 21, 7^h Frühlingsanfang. — **Jupiter:** April 8, 21^h Opposition zur Sonne. *S. Janß.*

Für die Redaktion verantwortlich: Ministerialrat Professor Dr. K. Metzner, Berlin W. 8.
Nachdruck nur mit Quellenangabe und mit Genehmigung der Verlagsbuchhandlung gestattet.
Verlag von Julius Springer in Berlin W. — Druck der Universitätsdruckerei H. Stürtz A.G., Würzburg.